Arbeiten des pflanzenphysiologischen Institutes der k. k. Wiener Universität.

I. Untersuchungen über die Beziehungen des Lichtes zum Chlorophyll.

Von Julius Wiesner.

Einleitung.

Die Wirkungen des Lichtes auf die Pflanze sind entweder chemischer oder mechanischer Art. Zu den ersteren gehören bekanntlich Entstehung und Zerstörung des Chlorophylls, letztere natürlich nur insoferne, als sie vom Lichte abhängig ist und die Assimilation der Kohlensäure und des Wassers im Chlorophyllkorn. Zu den mechanischen Wirkungen des Lichtes auf die Pflanze zählen, wie bekannt, die heliotropischen Krümmungen der Pflanzentheile, die durch das Licht bedingten Bewegungen des Protoplasmas und der Schwärmsporen und noch einige andere minder genau untersuchte Erscheinungen.

Eine grosse Zahl von zum Theile sehr genauen Arbeiten hat zu der noch nicht in allen Theilen bewiesenen, und wie die vorliegende Untersuchung lehren wird, auch nicht im vollen Umfange richtigen Auffassung geführt, dass die chemischen Lichtwirkungen auf die grüne Pflanze vorzugsweise durch die Strahlen der schwächer brechenden, die mechanischen vorzugsweise durch die Strahlen der stärker brechenden Hälfte des sichtbaren Spectrums hervorgerufen werden.[1]

Die Strahlen von Roth bis Grün bewirken, nach der Sachs'schen Zusammenfassung der verlässlicheren einschlägigen Untersuchungsresultate, vorwiegend die chemischen Arbeiten im Chlorophyllkorn; die Strahlen von Blau bis ans Ende von Violett

[1] Sachs, Lehrbuch der Bot. 3. Aufl. p. 646.

hauptsächlich die oben bezeichneten mechanischen Leistungen des Lichtes. Die ultrarothen Strahlen sind nach den Untersuchungen Gerland's [1] bei der Zerstörung des Chlorophylls, nach Pfeffer [2] bei der Assimilation gänzlich unbetheiligt. Guillemin's [3] Angabe, dass die dunkeln Wärmestrahlen, wenn auch in geringem Grade, das Ergrünen einzuleiten vermögen, scheint zum mindesten für etiolirte Keimlinge dicotyler und monocotyler Pflanzen nicht richtig zu sein. Dass die ultravioletten Strahlen für die Assimilation der grünen Pflanze bedeutungslos sind, geht aus Pfeffer's Beobachtungen hervor. Im übrigen ist der Einfluss dieser Strahlen auf die bezeichneten Vorgänge (Entstehung und Zerstörung des Chlorophylls) noch zweifelhaft. Auf die Frage einer etwaigen chemischen Leistung der ultrarothen und ultravioletten Strahlen [4] im Chlorophyllkorn, welche letztere, wenn sie vorhanden sein sollte, sich wohl nur als verschwindend klein herausstellen dürfte, gehe ich in vorliegender Untersuchung nicht ein.

In diesen Blättern beschränke ich mich darauf, die Beziehungen des Lichtes zu den chemischen Vorgängen im Chlorophyllkorn zu erörtern.

Dass die Strahlen von Roth bis Grün die Assimilation der Kohlensäure und des Wassers weitaus mehr befördern, als die blauen, indigofarbenen und violetten, steht nach den bekannten Untersuchungen von Daubeny [5] und Draper [6] bis auf Sachs [7], Pfeffer und Lommel unerschütterlich fest. Denn die gegentheilige Ansicht, welche Prillieux und Baranetzky aufzustellen versuchten, derzufolge die Brechbarkeit des Lichtes keinen Einfluss auf die Assimilationsgeschwindigkeit ausübt und

---

[1] Ueber die Einwirkung des Lichtes auf das Chlorophyll. Poggendorff's Annalen. Bd. 23. (1871) p. 601.

[2] Arbeiten des bot. Institutes in Würzburg. I. p 98.

[3] Ann. des scienc. nat. Bot. VII. 1857

[4] Vgl. Guillemin l. c. p. 157 ff.

[5] Philos. Transact. 1836.

[6] Philos. Magaz. Bd. 23. p. 161 und Bd. 25. p. 169.

[7] Botan. Zeit. 1864.

letztere lediglich von der Lichtintensität — genauer gesagt von der Helligkeit oder physiologischen Intensität des wirkenden Lichtes — abhängt, ist durch Sachs [1], Lommel [2] und Andere gründlich widerlegt worden.

Die Ansichten über die Wirksamkeit der einzelnen Strahlengattungen bei der Assimilation gehen aber noch weit auseinander. Während die Mehrzahl der gegenwärtig mit dieser Frage beschäftigten Forscher im grossen Ganzen die von Dauben y und Draper gemachten Beobachtungen bestätigen, denen zufolge die gelben Strahlen des Lichtes die grösste assimilatorische Kraft besitzen, behauptet Lommel, dass es vorzugsweise die im Roth zwischen den Fraunhofer'schen Linien B—C gelegenen Strahlen sind, welche die Kohlensäure und das Wasser am energischesten zerlegen. Lommel [3] bezeichnet geradezu jene Strahlen, welche im Spectrum einer Chlorophylllösung ausgelöscht erscheinen, als diejenigen, welche einzig und allein in den grünen Pflanzentheilen zur chemischen Arbeit der Assimilation verwendet werden, eine Auffassung, welcher sich auch N. J. C. Müller [4] angeschlossen hat.

Neuerlich hat Pfeffer [5] auf dem Wege des directen Experimentes die Unrichtigkeit der Lommel'schen Anschauung dargelegt und auf unwiderlegliche Weise gezeigt, dass den gelben Strahlen eine weit grössere Kohlensäure zerlegende Kraft, als den rothen zukömmt.

Obwohl meine eigenen Arbeiten, über welche ich hier berichten werde, die Frage über die Assimilation nur berühren, muss ich doch auf die genannte als erledigt zu betrachtende Streitfrage eingehen, da die Lommel'schen Auseinandersetzungen mit dem Gegenstande meiner eigenen Untersuchungen im innigsten Zusammenhange stehen. Lommel hat nämlich in seiner Arbeit eigentlich nicht die Frage der Lichtwirkung bei der Assimilation, wie er meint, sondern die der Wirkung des Lichtes

---

1 Arbeiten des botan. Instit. zu Würzburg 2. Heft.

2 Pogg. Ann. Bd. 25 (1872). p. 448.

3 Pogg. Ann. Bd. 23 (1871) p. 581.

4 Pringsheim's Jahrb. für Wiss. Bot. IX p. 42 ff.

5 Poggendorff's Annalen Bd. 28 (1873) p. 86 ff.

bei der Zerstörung des Chlorophylls vor sich gehabt. Die Absorptionsstreifen einer Chlorophylllösung können von vornherein höchstens die Strahlen bezeichnen, welche die chemische Arbeit der Zersetzung dieser Lösung verrichten, nicht aber jene Spectralantheile angeben, welche die Kohlensäure und das Wasser zerlegen. Ich werde weiter unten den experimentellen Nachweis führen, dass die zwischen *B* und *C* gelegenen Strahlen des Sonnenspectrums bei der Chlorophyllzerstörung weniger als die gelben leisten. Hier will ich blos eine Thatsache anführen, welche auf das bestimmteste gegen Lommel's Auffassung spricht

Wenn des genannten Autors Ansicht richtig ist, dass die Auslöschung der Strahlen an den Orten der Absorptionsstreifen im Chlorophyllspectrum mit der chemischen Arbeit des Lichtes im Chlorophyll zusammenfällt, so muss das Licht, welches auf eine sich nicht zersetzende Chlorophylllösung trifft, unabsorbirt hindurchgehen, oder es könnte wenigstens nicht das normale Absorptionsspectrum des Chlorophylls hervorrufen. Wenn nun eine Chlorophylllösung durch Auskochen sauerstofffrei gemacht und durch Einschliessen in eine Glasröhre oder auf eine andere Weise gegen den Zutritt der Atmosphäre vollkommen geschützt wird, so liefert diese Flüssigkeit dennoch das bekannte Absorptionsspectrum des Chlorophylls, obgleich in ihr keinerlei chemische Veränderung vor sich geht, woraus sich also ergibt, dass die Absorptionsbänder mit der chemischen Arbeit im Chlorophyll nichts zu thun haben und uns eigentlich blos die Lichtstrahlen bezeichnen, welche beim Durchgang durch Chlorophyll in Wärme umgesetzt werden.

Es ist mithin nicht zu bezweifeln, dass die am meisten leuchtenden, also die gelben Strahlen des Lichtes die grösste assimilatorische Kraft besitzen. Die Untersuchungen Pfeffer's haben aber auch gelehrt, dass jedem Strahl des sichtbaren Sonnenspectrums eine bestimmte Kohlensäure zersetzende Kraft zukömmt[1].

---

[1] l. c. p. 45 und 48.

Über jene Strahlen des Lichtes, welche das Chlorophyll zersetzen, liegen Arbeiten von Sachs[1], Gerland[2] und Baranetzky[3] vor.

Sachs war der Erste, welcher zeigte, dass die Brechbarkeit des Lichtes auf die Geschwindigkeit der Verfärbung eines alkoholischen Chlorophyllextractes Einfluss hat. Er fand, dass hinter einer Lösung von schwefelsaurem Kupferoxydammoniak ein alkoholisches Chlorophyllextract sich viel langsamer als hinter einer Lösung von doppeltchromsaurem Kali zersetzt, hinter dieser aber sich fast so rasch verfärbt, als ein Chlorophyllextract, welches von weissem Sonnenlichte bestrahlt wurde.

Diese Versuche lehren, dass die Strahlen der schwächer brechenden Hälfte des Spectrums eine grössere chlorophyllzersetzende Kraft als die Strahlen der stärker brechenden Hälfte besitzen. Sachs leitet indess, wie ich glaube, aus seinen Versuchen mehr ab, als unmittelbar aus denselben hervorgeht, indem er sagt[4], dass die hellleuchtenden Strahlen des Lichtes, worunter wohl die gelben und auch noch die beiderseits benachbarten zu verstehen sein dürften, bei diesem Processe die hervorragendste Rolle spielen.

Eine andere Ansicht ergibt sich aus Lommel's oben genannter Arbeit. Dieser zu Folge würden die im Chlorophyllspectrum auftretenden Absorptionsstreifen jene Strahlen bezeichnen, die zur Zerlegung des Chlorophylls führen, und zwar würden unter den absorbirten Strahlen jene, welche die grösste mechanische Intensität besitzen, also die zwischen den Frauenhofer'schen Linien *B* und *C* gelegenen, die ausgiebigste chlorophyllzersetzende Kraft haben.

Gerland hat die eben mitgetheilte Ansicht, die sich aus Lommel's Auseinandersetzungen abstrahiren lässt, selbstständig und bestimmt ausgesprochen. Er sagt, dass eine Chlorophylllösung durch alle Strahlen zersetzt werde, welche sie in einer Schichtendicke von einigen Millimeter absorbirt. Er folgert aus seinen Versuchen, dass die dem Streifen I eines Chloro-

---

[1] Bot. Zeitung, 1864, p. 362.

[2] l. c. p. 601 und ff.

[3] Bot. Zeitung 1871, p. 193.

[4] l. c. p. 363.

phyllspectrums entsprechenden Strahlen ($B - C$) und die violetten Lichtstrahlen des Chlorophyll am kräftigsten zerlegen.

Baranetzky läugnet den Zusammenhang zwischen Brechbarkeit des Lichtes und Geschwindigkeit der Chlorophyllzersetzung und stellt den Satz auf, dass die Raschheit der Verfärbung einer Chlorophylllösung lediglich von der Intensität des Lichtes abhängig ist, worunter aber blos die physiologische Intensität, oder mit anderen Worten die Helligkeit des wirksamen Lichtes verstanden werden kann.

Während die Frage über den Zusammenhang zwischen Brechbarkeit des Lichtes und Assimilation der Kohlensäure und des Wassers gelöst ist, stehen sich die Ansichten über die Beziehung der einzelnen Theile des Spectrums zur Chlorophyllzersetzung noch schroff gegenüber. Einer der folgenden Abschnitte dieser Abhandlung wird sich mit der Lösung dieser Frage beschäftigen.

Auch der Einfluss der Lichtfarbe auf die Entstehung des Chlorophylls ist noch nicht genügend festgestellt. Gardner[1] fand, dass in einem durch ein Flintglasprisma entworfenen Spectrum vergeilte Keimlinge von Senf, Kohl etc. im gelben Lichte am raschesten grün wurden. Ein gleiches fand Guillemin[2] für das Ergrünen von Gerstenkeimlingen im objectiven Spectrum. Nach letzterem sollen auch die für das Auge nicht empfindlichen Antheile des Spectrums, freilich in geringem Grade, die Fähigkeit haben, die Chlorophyllbildung hervorzurufen.

Sachs[3] fand, dass im diffusen Lichte hinter einer Auflösung von doppeltchromsaurem Kali das Ergrünen in einigen Fällen ebenso rasch, in anderen rascher als hinter einer Lösung von schwefelsaurem Kupferoxydammoniak vor sich geht. Welche Strahlen die Entstehung des Chlorophylls am raschesten herbeiführen, hat Sachs nicht untersucht. An einer andern Stelle[4]

---

[1] Froriep's Notizen. Bd. 30, Nr. 11 (1844).

[2] l. c. p. 154. ff.

[3] Bot. Zeitung. 1864, p. 362.

[4] Experimental-Physiologie p. 14. Vgl. indess auch dessen Lehrbuch, 3. Aufl., p. 652.

sagt Sachs, dass die durch eine Chlorophylllösung gegangenen Strahlen, welche nach Angabe dieses Autors nicht die Fähigkeit haben sollen, Chlorophyll zu zersetzen, Chlorophyllbildung bewirken, und stellt den Satz auf: „die chlorophyllbildenden Strahlen sind also nicht dieselben, wie diejenigen, welche es zersetzen".

Es scheint demnach nicht überflüssig zu sein, die Versuche von Gardner, Guillemin und Sachs neuerdings zu prüfen, um so mehr, als es den Anschein hat, als würden die einzelnen Lichtfarben bei verschiedenen physiologischen Intensitäten auf die Chlorophyllentstehung einen sehr verschiedenen Einfluss ausüben.

Ich will gleich hier in der Einleitung einen von mir oft wiederholten Versuch namhaft machen, welcher zeigt, dass eine neuerliche Prüfung des Verhältnisses zwischen Brechbarkeit des Lichtes und Raschheit der Chlorophyllbildung nöthig ist. Wenn ich nämlich etiolirte Keimlinge von Klee und anderen Pflanzen in verschieden hellem und verschieden brechbarem Lichte ergrünen lasse, so finde ich, dass im starkbrechenden Lichte hoher Helligkeit die Bildung des Chlorophylls am raschesten eintritt, weitaus rascher als in schwachbrechendem Lichte von gleich hoher Helligkeit.[1] Der Versuch ist leicht zu wiederholen. Hinter einer besonnten Lösung von schwefelsaurem Kupferoxydammoniak ergrünen die Keimlinge rascher, um Stunden früher, als in einer gleichfalls besonnten Lösung von doppeltchromsaurem Kali gleicher Helligkeit. Es hat den Anschein, als wäre der Eingangs ausgesprochene, fast von allen Physiologen als richtig angenommene Satz, dass die chemischen Arbeiten im Chlorophyllkorn von den schwächer brechenden Lichtstrahlen energischer als von den stärker brechenden bewerkstelligt werden, durch diese Beobachtung erschüttert. Ich werde jedoch in einem der folgenden Abschnitte dieser Abhandlung eine völlig ausreichende Erklärung dieser merkwürdigen Thatsache geben und zeigen, dass dieselbe dem genannten Satze nicht widerspricht.

[1] Ich berichtete hierüber bereits in der Bot. Zeit. 1874, Nr. 8.

Auch die nicht minder merkwürdige, zuerst von Sachs gemachte oben angeführte Beobachtung, dass das Ergrünen manchmal im schwach brechbaren (diffusen) Lichte rascher, manchmal eben so rasch als im stark brechbaren (diffusen) Lichte stattfindet, erschüttert, wie ich unten zeigen werde, den genannten Satz nicht.

In vorstehenden Zeilen habe ich zwei Aufgaben präcisirt, deren Lösung ich in einigen Abschnitten dieser Abhandlung zu geben versuchen werde, nämlich die Untersuchung der Beziehung zwischen Lichtbrechung einerseits und Geschwindigkeit der Entstehung und Zerstörung des Chlorophylls anderseits.

Einen weiteren Gegenstand vorliegender Arbeit bildet die Aufklärung des Verhältnisses zwischen der Helligkeit des wirksamen Lichtes und den chemischen Vorgängen im Chlorophyllkorn, nämlich: Assimilation, Entstehung und Zerstörung des Chlorophylls, über welchen Gegenstand bis jetzt nur vereinzelte Beobachtungen vorliegen. Ich bemerke indess gleich hier, dass es schon von vornherein nicht in meiner Absicht lag, diesen Gegenstand in seinem ganzen Umfange zu bearbeiten, sondern dass ich mich hauptsächlich darauf beschränkte, die auffälligsten auf Helligkeitsunterschiede zurückzuführenden einschlägigen Erscheinungen zu erklären und durch Versuche zu entscheiden, ob die Helligkeiten, bei welchen Entstehung und Zerstörung des Chlorophylls, ferner Assimilation der Kohlensäure und des Wassers beginnen, in allen drei Fällen dieselben sind oder nicht.

Endlich habe ich in dieser Arbeit versucht, die Streitfrage über das Verhalten des Chlorophylls im Lichte und im Finstern bei Zutritt und Ausschluss von Sauerstoff zu lösen.

Dass Chlorophylllösungen im Dunkeln bei Zutritt von gewöhnlichem Sauerstoff sich nicht verändern, ebenso im Lichte nicht, wenn Sauerstoff ausgeschlossen ist, wurde zuerst von Gerland[1] experimentell nachgewiesen. Timirjaseff[2] hält die Verfärbung des Chlorophylls für einen auf Reduction dieses

[1] l. c. p. 594. ff.

[2] Timirjaseff, Bot. Zeit. 1869, p. 885.

Körpers beruhenden Process. Gerland und Rauwenhoff[1] haben sich in gleichem Sinne ausgesprochen. Später hat Gerland[2] diese Ansicht zurückgenommen und erklärt, dass im Anfange der Verfärbung des Chlorophylls im Lichte Sauerstoff absorbirt wird, dass aber der weitere Verlauf der Chlorophyllzersetzung im Lichte lediglich durch das Licht vollbracht werde.

Ich werde in einem der folgenden Abschnitte den Beweis liefern, dass der Process der Verfärbung des Chlorophylls im Lichte vom Anfange bis zum Ende ein Oxydationsprocess ist, und auch nachweisen, dass unter Umständen auch im Dunkeln eine Zerlegung des Chlorophylls stattfinden kann, ohne dass das Lösungsmittel des Chlorophylls früher eine chemische Veränderung erlitten hat.

I. Verhalten des gelösten Chlorophylls im Lichte und im Dunkeln.

Dass weingeistige Chlorophyllextracte sich im Lichte, und wie wir nun wissen, in diesem nun bei Zutritt von Sauerstoff zerlegen, rasch im Sonnenlichte, langsam im diffusen Tageslichte, ist schon seit langer Zeit bekannt.

Die Geschwindigkeit der Verfärbung von Chlorophylllösungen ist nicht nur von den äusseren Verhältnissen, sondern auch von der Beschaffenheit der Chlorophylllösung abhängig und man kann sich leicht überzeugen, dass selbst bei gleichem Procentgehalt der Lösung an Chlorophyll die Raschheit der Zersetzung des letzteren im Lichte von der Art des Lösungsmittels abhängig ist. Es ist schon von Gerland[3] darauf hingewiesen worden, dass ätherische Chlorophylllösungen sich unter sonst gleichen Verhältnissen viel langsamer im Lichte zersetzen als alkoholische, eine Thatsache, deren Richtigkeit sich leicht constatiren lässt.

Zu den Versuchen, welche ich in diesem Abschnitte beschreiben werde, benöthigte ich Lösungen des Chlorophylls in sehr verschiedenen Lösungsmitteln. Es ist bis jetzt nicht

---

[1] Pogg. Ann. Bd. 23 (1871) p. 234.

[2] l. c. p. 594.

[3] l. c. p. 590. S. auch Kraus, Zur Kenntniss der Chlorophyllfarbstoffe. Stuttgart 1872, p. 42.

gelungen, das Chlorophyll zu isoliren, d. i. als chemisches Individuum darzustellen; deshalb ist man auch nicht im Stande, bestimmte Chlorophylllösungen zu bereiten. Was man dafür nimmt, sind mehr oder minder complicirte Stoffgemenge, welche in den Löslichkeitsverhältnissen und in der Diffusibilität dem Chlorophyll mehr oder weniger nahe kommen.

Deshalb kann es für meine Zwecke nicht genügen, eine Chlorophylllösung einfach als eine alkoholische oder ätherische, oder als eine Lösung in Terpentinöl, Schwefelkohlenstoff etc. zu bezeichnen; vielmehr erscheint es, um die nachstehenden Versuche controllirbar zu machen, nöthig, anzugeben, aus welchem Rohmateriale und auf welche Weise dieselben dargestellt wurden. Vielleicht, dass die folgenden Paragraphe, welche von der Darstellung der Chlorophylllösungen handeln, auch insoferne einiges Interesse erregen, als sie Materiale zur Methodik der Reindarstellung des Chlorophylls enthalten.

1. Bereitung der Chlorophylllösungen.

Zur Darstellung der Chlorophylllösungen benütze ich die Blätter des Spinats, und immer, wenn von Chlorophyll im Allgemeinen hier die Rede sein wird, ist darunter das Blattgrün dieser Pflanze zu verstehen. Dass das Chlorophyll, von welcher Pflanze immer es auch stammen mag, sich stets gleich verhält, ist kaum zweifelhaft; denn ich überzeugte mich, dass Chlorophylllösungen der gleichen Farbensättigung sich dem Lichte gegenüber völlig gleich verhielten, mochten sie aus Monocotylen, Dicotylen, Gymnospermen oder Gefässkryptogamen bereitet worden sein, ja selbst das aus Spirogyren dargestellte alkoholische Chlorophyllextract [1] zeigte nicht nur dasselbe Absorptionsspectrum wie das aus Spinatblättern bereitete; ich fand auch, dass es die gleiche Zersetzungsgeschwindigkeit im diffusen und im Sonnenlichte, ja selbst in den einzelnen Lichtfarben, wie dieses, zeigte.

Nichtsdestoweniger empfiehlt sich nicht jede grüne Pflanze zur Darstellung von Chlorophyllextracten, da neben dem Chloro-

[1] Vgl. Kraus l. c. p. 37.

phyll in vielen Pflanzen Stoffe auftreten, welche den Chlorophylllösungen sich beimengen und diese in kurzer Zeit zu verändern vermögen.[1]

Aus frischem Materiale lassen sich nicht durch alle bekannten Lösungsmittel des Chlorophylls Extracte des letzteren bereiten. Wohl gelingt es, wie bekannt, aus frischen Blättern, welche man unter Aufguss von Alkohol oder Äther im Mörser zerquetscht, sehr dunkelgrüne Chlorophylllösungen zu bekommen; nicht aber unter Aufguss von Benzol, Toluol, Terpentinöl, Schwefelkohlenstoff u. s. w. Aber selbst aus trockenem Materiale gelingt es nicht, durch viele Lösungsmittel für Chlorophyll letzteres reichlich in Lösung zu bringen, in welchen Fällen das alkoholische Chlorophyllextract als Ausgangspunkt für die Darstellung der Lösungen genommen werden muss.

a) Alkoholische Chlorophylllösungen.

Stockes[2] empfiehlt behufs Darstellung derselben, die grünen Pflanzentheile zuerst auszukochen und dann mit Alkohol zu extrahiren. Er findet, dass ein aus vorher ausgekochten Blättern dargestelltes Extract haltbarer als ein aus unausgekochten bereitetes ist. Kraus[3] folgt dem Vorschlage Stockes' und bereitet die für seine spectroscopischen Untersuchungen nöthigen Chlorophylllösungen in der Art, dass er die grünen Pflanzentheile mit Wasser ein- oder mehreremale auskocht und selbe, nach dem Abgiessen des Wassers mit 95procentigem Alkohol (Sp. Gew.=0·816) auszieht. Kraus gibt indess selbst an, dass bei Blättern mancher Pflanzen (z. B. von *Ampelopsis hederacea*) das siedende Wasser indirect zerstörend auf das Chlorophyll wirkt, indem nunmehr die in den Geweben solcher Blätter enthaltenen organischen Säuren zersetzend (entfärbend) auf die grüne Substanz der Chlorophyllkörner einwirken. Sachs empfiehlt zur Darstellung von alkoholischen Chlorophyllextracten, die grünen Pflanzentheile wiederholt mit Wasser aus-

[1] Kraus, l. c. p. 71.
[2] Pogg. Ann. Erg. Bd. IV. p. 217.
[3] l. c. p. 25 ff.

zukochen, dann, bei nicht zu hoher Temperatur, rasch zu trocknen und schliesslich zu pulverisiren. Diese trockene Substanz lässt sich lange aufbewahren und zur Extrahirung des Chlorophylls mittelst Alkohol, Äther und fetten Ölen benützen.[1] Um aus diesem Materiale eine sattgrüne Chlorophylllösung zu bekommen, muss man absoluten Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur durch eine bis mehrere Stunden einwirken lassen. Rascher kömmt man zum Ziele, wenn man siedenden absoluten Alkohol zum Ausziehen anwendet. Diese Methode ist dann am Platze, wenn es sich darum handelt, aus bestimmtem Materiale, welches eben nicht immer im frischen Zustande zur Hand ist, z. B. aus Blättern einer bestimmten Pflanze, das Chlorophyll darzustellen, und wohl auch, wenn es sich um vollständige Erschöpfung der Pflanzentheile ihres Chlorophylls handelt. Ich finde indess, das die aus solchem Materiale bereiteten Chlorophyllextracte niemals jene schön smaragdgrüne Farbe, wie die aus frischen Pflanzentheilen bereiteten, besitzen. Für meine Zwecke stellte ich mir die Chlorophylllösungen in der Weise dar, dass ich die frischen, zerschnittenen Blätter des Spinats mit 75—80procentigem Alkohol (Sp. G. = 0·87—0·86) übergoss, im Mörser zerquetschte, und die Flüssigkeit etwa $^1/_2$ Stunde lang in einem dunklen Raume einwirken liess. Durch neuerlichen Aufguss von Alkohol konnte noch reichlich smaragdgrünes, gesättigtes Extract erhalten werden. Die so erhaltene Flüssigkeit ist nach dem Filtriren völlig klar, lässt sich optisch von einer nach der Kraus'schen Methode dargestellten Chlorophylllösung nicht unterscheiden[2], im Dunkeln ebenso, in einzelnen Fällen sogar haltbarer als letztere. Da die nach meinem Verfahren erhaltenen Chlorophylllösungen allen Anforderungen entsprechen, die ich an selbe stellte, namentlich zur Ausschüttlung mit Benzol sich sehr wohl eigneten, so blieb ich bei demselben, und zwar um so lieber, als es offenbar bequemer als die übrigen ist.

---

[1] Sachs Lehrb. 3. Aufl. p. 665. S. auch Micheli, Bot. Zeit. 1867. p. 340.

[2] Kraus (l. c. p. 26) sagt selbst, dass es ihm nicht möglich war, spectralanalytisch zwischen einem aus frischen und einem aus ausgekochten Blättern bereiteten Extracte zu unterscheiden.

Wenn es sich um einzelne Versuche handelt, ist es wahrlich gleichgültig, ob man sich der einen oder der andern hier genannten Methoden bedient; wenn man aber beispielsweise, wie dies bei mir der Fall war, fast ein Jahr hindurch täglich Chlorophyllextracte zu bereiten hat, so wird man gewiss jenem Verfahren den Vorzug geben, welches bei gleicher Leistung das bequemste ist. Noch bemerke ich, dass die von mir dargestellten Chlorophyllextracte etc. 70—75 Vol. Proc. Alkohol enthielten. Wenn es sich nicht gerade um eine genaue Kenntniss des Procentgehaltes der Chlorophyllextracte an Alkohol handelte, und ein Fehler von $^1/_2$ bis 1 Proc. nicht in Betracht kam, so konnte aus dem specifischen Gewichte der Chlorophylllösung direct der Procentgehalt derselben an Alkohol mit Zuhilfenahme der bekannten Tabellen für Dichte und Alkoholgehalt bestimmt werden.

Die von Askenasy[1] vorgeschlagene Methode zur Darstellung alkoholischer Chlorophylllösungen, welche darin besteht, dass man den ausgequetschten Saft grüner Pflanzentheile durch Kochen zum Gerinnen bringt und aus dem hierbei entstehenden Niederschlag das Chlorophyll durch Alkohol auszieht, scheint weniger empfehlenswerth als die vorhin genannten Verfahren. Kraus vermuthet, dass das so erhaltene Chlorophyll schon verändert sei.

b) Trennung der sogenannten Chlorophyllfarbstoffe.

Die weingeistigen Chlorophylllösungen, oder richtiger gesagt Chlorophyllextracte, sind, wie wohl leicht einzusehen, mehr oder minder complicirte Stoffgemenge, in welchen neben Chlorophyll noch andere Farbstoffe, harzartige Körper, fette und andere Substanzen, welche in der Löslichkeit und Diffusibilität dem Chlorophyll nahe stehen, enthalten sind.

Es ist oftmals der Versuch gemacht worden, aus diesen Extracten das Chlorophyll zu isoliren; auch ging man mehrfach daran, das Blattgrün in mehrere Bestandtheile zu zerlegen, von

[1] Bot. Zeit. 1867, p. 325.

denen man annahm, dass selbe auch in der lebenden Pflanze enthalten seien.

Kraus[1] hat die Literatur dieses sehr umfänglichen Gegenstandes sehr genau mitgetheilt, wesshalb es an dieser Stelle gewiss überflüssig wäre, hierüber nochmals zu berichten, besonders da die betreffenden Versuche entweder auf Substanzen führten, die schon als Zersetzungsproducte des natürlichen Chlorophylls anzusehen sind, oder aber Körper lieferten, welche in jeder Beziehung mit jenen Producten der „Entmischung“ des Chlorophylls zusammenfielen, welche von Kraus aufgefunden und von ihm genauer untersucht wurden. Desshalb scheint es mir am passendsten, gleich an die einschlägigen Versuche des zuletzt genannten Autors anzuknüpfen.

Kraus fand, dass, wenn man ein nach seiner Methode dargestelltes alkoholisches Chlorophyllextract mit Benzol schüttelt, in das specifisch leichtere Benzol eine angeblich blaugrüne Substanz übergeht, während im Weingeist eine gelbe Substanz gelöst zurückbleibt. Die grüne Substanz nennt er Kyanophyll, die gelbe Xanthophyll und hält dafür, dass das Chlorophyll ein Gemenge dieser beiden Substanzen ist.

Die Versuche wurden von Kraus nicht mit chemisch reinem Benzol, sondern mit sogenanntem Benzol oder Benzin der Apotheken angestellt. Kraus führt ausdrücklich an, dass chemisch reines Benzol die Scheidung des Chlorophylls in Kyanophyll und Xanthophyll nicht vollzieht, was ich nicht bestätigen kann.

Ich werde auf den Unterschied in der Wirkungsweise des chemisch reinen Benzols (Phenylwasserstoff) und des sogenannten Benzols weiter unten zurückkommen. Hier will ich nur auf die von Kraus gemachte Auffindung aufmerksam machen, dass das gelöste „Kyanophyll“ ein anderes Absorptionsspectrum als das „Xanthophyll“ besitzt und nach Kraus das Spectrum des unentmischten Chlorophylls sich aus den Spectren der beiden genannten Körper zusammensetzt; ferner, dass das gelöste Kyanophyll gegen gelöstes Chlorophyll, besonders aber gegen eine Xanthophylllösung gehalten, wie ich finde, wohl mit einem

---

[1] l. c. p. 78. ff.

Stich ins Blaue behaftet erscheint, dass aber wohl die Lösung des Kyanophylls als satt- oder tiefgrün zu bezeichnen ist.

Ich werde nun im Nachfolgenden den Nachweis führen, dass das von Kraus aufgestellte Kyanophyll gegenüber der grünen Substanz weingeistiger Chlorophyllextracte als ein reineres, nämlich ein von einem gelben Farbstoff (Xanthophyll) und wahrscheinlich noch von anderen Körpern befreites Chlorophyll anzusehen ist.[1] Der Bequemlichkeit der Darstellung wegen wolle man mir erlauben, den grünen Farbstoff der alkoholischen Chlorophyllextracte, also jene Substanz, die man bis jetzt als Chlorophyll angesehen hat, als „Rohchlorophyll" zu bezeichnen, und als Chlorophyll das Kyanophyll von Kraus anzusprechen. Vom Xanthophyll bemerke ich, dass es, wie der genannte Autor angibt, nicht nur als Begleiter des Chlorophylls, mit welchem es zweifellos in genetischem Zusammenhange steht, sondern auch in etiolirten Pflanzentheilen, in vielen gelbgefärbten Früchten, Pflanzen und Blüthen auftritt, und sich aus diesen durch Alkohol abscheiden lässt.

Ich habe zahlreiche Körper ausfindig gemacht, durch die man ähnlich, wie durch sogenanntes Benzol aus Rohchlorophylllösungen, das Chlorophyll abscheiden kann. Letzteres geht in die betreffende Substanz über, das Xanthophyll bleibt im Alkohol gelöst. Solche Körper sind: Bestandtheile des sogenannten Benzols, nämlich Phenylwasserstoff oder Benzol (C_6H_6), Toluol (C_7H_8), Xylol (C_8H_{10}) — Cumol, Cymol und die anderen bis jetzt im sogenannten Benzol aufgefundenen Körper hatte ich nicht Gelegenheit, in der genannten Richtung zu untersuchen — ferner ätherische Öle aus der Gruppe der Terpene, wie Terpentinöl, Rosmarinöl etc., ätherische Öle von anderer Zusammensetzung, wie z. B. das Wintergreenöl (Öl der *Gaultheria procumbens*, bekanntlich ein Gemenge von 90 Proc. salicylsaurem Methyloxyd mit 10 Proc. Gaultherilen), Schwefelkohlenstoff[2], ferner alle von mir

[1] Eine vorläufige Mittheilung hierüber veröffentlichte ich in: Flora 1874. Nr. 18.

[2] Mittlerweile hat auch Treub (Flora 1874, p. 55) gefunden, dass sich das „Kyanophyll" vom Xanthophyll durch Schwefelkohlenstoff trennen lässt.

in dieser Richtung geprüften trocknenden und nicht trocknenden Öle, wie Nussöl, Leinöl, Ricinusöl,[1] Rapsöl, Mandelöl, Olivenöl etc.[2]

Handelt es sich mehr um eine möglichst concentrirte Lösung des Chlorophylls in der genannten Flüssigkeit, als um eine vollständige Abscheidung sowohl des Chlorophylls als des Xanthophylls, so genügt es, zu der alkoholischen Rohchlorophylllösung die betreffende Flüssigkeit nur in geringer Menge zuzusetzen. Setzt man z. B. zu dem grünen weingeistigen Extracte $^1/_4$ — $^1/_3$ (dem Volumen nach) Schwefelkohlenstoff oder Olivenöl zu, und schüttelt man tüchtig durch, so nehmen die letztgenannten Flüssigkeiten relativ so viel Chlorophyll auf, dass sie schwarzgrün erscheinen, und schon im auffallenden diffusen Tageslichte schwarzroth fluoresciren.

Will man hingegen alles Chlorophyll und das gesammte Xanthophyll einer bestimmten Menge von Rohchlorophyll gewinnen, so muss, wie dies von Kraus für diese mit Benzol vorzunehmende Procedur angegeben wurde, letzteres oder ein anderer der oben genannten Körper zu dem klar abgeschiedenen Alkohol so lange zugesetzt und mit demselben geschüttelt werden, als er noch die rothe Fluorescenz des Chlorophylls zeigt. Diese Methode wird beispielsweise anzuwenden sein, wenn es sich darum handelt, nachzuweisen, ob die Menge des Chlorophylls im Verhältnisse zum Xanthophyll in allen grünen Pflanzen dieselbe ist oder nicht. Die bis jetzt in dieser Richtung ausgeführten Versuche scheinen zu lehren, dass die Mengenver-

[1] Dieses Öl wurde zur Trennung der sogenannten Chlorophyllfarbstoffe schon früher einmal von Campert (s. Flora, 1873, p. 52) angewendet. Aber gerade dieses Öl, welches sich mit Alkohol in jedem Verhältnisse mischt, ist zur Trennung des Chlorophylls vom Xanthophyll am wenigsten geeignet.

[2] Auch gelöstes Hühnereiweiss nimmt, mit weingeistiger Rohchlorophylllösung geschüttelt, unter Coagulation das Chlorophyll auf, während im Weingeist das Xanthophyll gelöst zurückbleibt. Dies erinnert an einen älteren Versuch von Filhol, welcher fand, dass, wenn ein weingeistiges „Chlorophyllextract“ über Knochenkohle filtrirt wird, ein gelbes Filtrat erhalten wird. Es gelingt nicht, aus der Kohle das Chlorophyll abzuscheiden.

hältnisse dieser beiden Körper in verschiedenen Pflanzen sehr verschieden sind.[1]

Kraus[2] stellt sich vor, dass die Trennung seines Kyanophylls vom Xanthophyll in weingeistigen Chlorophyllextracten dialytisch erfolge. Es ist nun allerdings keinem Zweifel unterworfen, dass, wenn ein in einer Flüssigkeit A gelöster Körper x in eine zweite Flüssigkeit B übergeht, mit welcher sich A nicht mischt, dies nur dialytisch — oder vielleicht richtiger gesagt endosmotisch — geschehen kann. Doch erfolgt aber hier, wie ich glaube, der schliesslich eintretende Gleichgewichtszustand nach den Löslichkeitsverhältnissen, so zwar, dass die Flüssigkeit, in welcher x leichter löslich ist, mehr davon aufnimmt, als die andere, und es ist wohl einleuchtend, dass man schliesslich der letzteren alles x durch die erstere entziehen kann. Benzol und alle von mir zur Trennung des Chlorophylls vom Xanthophyll angewendeten Substanzen lösen das Chlorophyll leichter auf als das Xanthophyll; nehmen deshalb ersteren Körper auf, während der letztere im Alkohol zurückbleibt.

Aus festem Rohchlorophyll, durch Eindampfen eines weingeistigen Rohchlorophyllextractes im Wasserbade, oder noch besser, durch Einengung im Vacuum dargestellt, geschieht die Trennung nicht so vollkommen; denn setzt man zu solchem festen Rohchlorophyll Benzol, Terpentinöl etc. zu, so bleibt viel Xanthophyll mit etwas Chlorophyll im Rückstande, während der grösste Theil des Chlorophylls mit etwas Xanthophyll gemengt in Lösung geht. Diese allerdings unvollständige Trennung der beiden genannten Körper erfolgt aber hier sichtlich durch ein Lösungsmittel.

Bei dieser Gelegenheit will ich auf ein interessantes Factum aufmerksam machen. Wenn man eingedampftes Rohchlorophyll mit verdünntem Ammoniak oder mit Kalilösung übergiesst, so geht das Xanthophyll zum grossen Theile in Lösung. Das rückständige, alkalisch gemachte Gemenge von viel Chlorophyll und wenig Xanthophyll löst sich in Benzol und den übrigen Körpern auf. Fügt man nun zu der Lösung Alkohol hinzu und schüttelt man

---

[1] Vgl. Kraus l. c. p. 105 und Wiesner, Flora 1874, p. 75 und 76.
[2] l. c. p. 88.

durch, so geht nun merkwürdiger Weise das Chlorophyll in den Alkohol über, während das Xanthophyll in der Zusatzflüssigkeit zurückbleibt.

Die Gründe, welche dafür sprechen, dass das von Kraus aufgestellte Kyanophyll nichts anderes als Chlorophyll ist, nur in reiner Form als dieser Körper in weingeistigen Rohchlorophylllösungen enthalten ist, sind folgende. Die charakteristischen Eigenschaften des Rohchlorophylls — des Chlorophylls der Autoren — finden sich im Chlorophyll (Kyanophyll, Kraus) wieder. Zunächst die grüne Farbe und die charakteristische Fluorescenz. Aber auch das Verhalten im Dunkeln und im Lichte bei Zutritt und Ausschluss von Sauerstoff. Es ist bereits durch längere Zeit bekannt, dass weingeistige Rohchlorophylllösungen im Dunkeln aufbewahrt sich nicht verändern — ich muss gleich hinzufügen, in so lange nicht eine Oxydation des Alkoholes zu Essigsäure eintritt — und nicht minder bekannt, dass Rohchlorophyllextracte im Lichte sich rasch unter Zersetzung entfärben. Es ist ferner zuerst von Gerland[1] gezeigt worden, dass durch Auskochen sauerstofffrei gemachte weingeistige Rohchlorophyllextracte bei Ausschluss von Sauerstoff, selbst der Einwirkung am Sonnenlichte ausgesetzt, sich nicht verändern. Alle diese Eigenthümlichkeiten findet man an dem in Benzol etc. gelösten Chlorophyll (Kyanophyll) wieder. Auch dieses ändert sich im Dunkeln nicht, selbst bei reichlichem Zutritt von atmosphärischer Luft; auch dieses entfärbt sich im Lichte rasch, bleibt hingegen bei Ausschluss von Sauerstoff, dem Sonnenlichte ausgesetzt, unverändert, so wie das Rohchlorophyll.

Dass die von mir durch Toluol, Xylol, Terpentinöl etc. aus Rohchlorophyll abgeschiedene Substanz identisch mit dem von Kraus aufgefundenen Kyanophyll ist, und nicht etwa blos scheinbar gleiche Körper vorliegen, geht daraus hervor, dass die Spectra aller von mir erhaltenen Chlorophylllösungen mit dem von Kraus aufgefundenen Kyanophyllspectrum übereinstimmen. Die Differenzen, welche sich in der Verschiebung der Absorp-

[1] l. c. 596.

tionsstreifen zeigen, sind auf Dichtigkeitsunterschiede der Lösungsmittel zurückzuführen.[1]

Im Grunde genommen ist der „Entmischungsversuch"[2] von Kraus eine Vornahme, welche bezweckt, das Chlorophyll vom Xanthophyll zu trennen, wobei höchst wahrscheinlich noch andere Körper gleichzeitig vom Chlorophyll abgeschieden werden. Auch meine Versuche mit Toluol, Xylol, Terpentinöl etc. streben dasselbe an. Es soll damit nicht gesagt sein, dass es uns gelang, das Chlorophyll bereits in chemisch reiner Form darzustellen. Wohl aber gebührt Kraus das Verdienst, einen neuen und erfolgversprechenden Weg zur Reindarstellung des Chlorophylls eröffnet zu haben, der, von Chemikern betreten, vielleicht ans wahre Ziel fördert. Ferner hat Kraus auch das nicht geringe Verdienst, das bis jetzt genaueste Chlorophyllspectrum aufgefunden und bestimmt zu haben. Denn sein Spectrum des Kyanophylls kömmt dem wahren Chlorophyllspectrum offenbar viel näher als die von seinen Vorgängern angegebenen, welche als Combinationsspectren von eigentlichem Chlorophyll und Xanthophyll anzusehen sind.

Ich habe in diesem Abschnitt noch einen Einwand zu beseitigen, welcher von Konrad[3] gegen die Richtigkeit einer von Kraus aufgestellten Behauptung erhoben wurde. Kraus hält sein Kyanophyll für einen in den grünen Pflanzen bereits vorkommenden Körper und nicht für ein Derivat des Chlorophylls. Da ich sein Kyanophyll für gereinigtes Chlorophyll erkläre, so schliesse ich mich selbstredend seiner Auffassung an. Konrad will nach dem Verhalten des Benzols zum absoluten Alkohol gefunden haben, dass in dem von Kraus bereiteten Rohchlorophyllextracte eine so grosse Wassermenge vorhanden gewesen sei, welche bereits zu einer Zersetzung des Chlorophylls geführt haben musste.

Dagegen ist zunächst zu bemerken, dass über die Veränderungen, welche gelöstes Chlorophyll bei Zusatz von Wasser

---

[1] Vgl. Kraus l. c. p. 54.

[2] S. Kraus l. c. p. 78.

[3] Flora, 1872, p. 396. Inzwischen hat auch Treub (Flora 1874, p. 75) den von Konrad erhobenen Einwand als haltlos zurückgewiesen.

erfährt, noch nichts positives bekannt ist, und überhaupt noch nicht erwiesen ist, ob dieser Körper schon durch Wasser zersetzt wird. Aus Lösungen, das ist selbstverständlich, wird das Chlorophyll, ein in Wasser unlöslicher Körper, auf reichlichen Zusatz von Wasser als fester Körper niederfallen. Aber Kraus schied ja aus einer Lösung das „Kyanophyll" durch Benzol ab. Dass das Kyanophyll von Kraus, also das, was wir hier als Chlorophyll ansprechen, nicht ein Derivat des in der Pflanze vorkommenden Chlorophylls sein kann, geht aus der spectroscopischen Untersuchung, welche Kraus mit gelöstem Kyanophyll und Xanthophyll anstellte, hervor. Jeder dieser beiden Körper hat sein eigenes Absorptionsspectrum; werden beide gemischt, so liefern sie das Absorptionsspectrum des Chlorophylls (Rohchlorophyll), welches wieder mit dem der grünen Blätter selbst übereinstimmt.[1] Weiter ist zu bemerken, dass Kraus nicht mit chemisch reinem Benzol, sondern mit dem Benzol der Apotheken arbeitete, welcher Körper bekanntlich ein Gemenge von Phenylwasserstoff (dem Benzol der Chemiker) mit dessen Homologen ist; namentlich finden sich darin noch vor: Toluol, Xylol, Cumol, Cymol.[2] Wie bekannt, treten die genannten chemischen Individuen im sogenannten Benzol in verschiedener Menge auf, und hiernach richtet sich des Gemenges Dichte, Siedepunkt, Löslichkeit in Alkohol etc. Konrad gibt nun nicht an, ob er seine Untersuchungen mit Phenylwasserstoff oder mit sogenanntem Benzol anstellte. Aus seinen Angaben lässt sich die Frage nicht entscheiden. Wahrscheinlich benützte er, wie Kraus, sogenanntes Benzol. Jedenfalls ist aber seine Angabe, dass das alkoholische Extract, aus welchem durch Benzol der grüne Körper von dem gelben getrennt werden kann, höchstens 65 Volumproc. Alkohol enthalten darf, durchaus nicht für jedes sogenannte Benzol giltig, unter andern nicht für das, mit welchem ich arbeitete, welches aus einem selbst 70—75 Volumproc. Alkohol enthaltenden Rohchlorophyllextracte noch Chlorophyll (Kyanophyll, Kraus) abschied.

---

[1] S. Kraus, l. c. p. 46 ff.

[2] S. Oppler, Theorie und prakt. Anwendung von Anilin. 3. Aufl., p. 30 und R. Wagner, Chem. Technologie, 8. Aufl. II p. 270.

Schliesslich möchte ich noch bemerken, dass das sogenannte Benzol, wegen der Verschiedenartigkeit seiner chemischen Zusammensetzung und der dadurch bedingten physikalischen Eigenschaften sich zur Trennung des Chlorophylls vom Xanthophyll nicht so gut wie Phenylwasserstoff, Toluol und die meisten der anderen oben genannten Körper eignet.

c) Lösung von Rohchlorophyll in Benzol, Toluol und Xylol.

Wie schon oben erwähnt, kommen Benzol (Phenylwasserstoff), Toluol und Xylol im käuflichen, sogenannten Benzol vor, welcher Körper, wie unter *b)* mitgetheilt wurde, zur Trennung der Chlorophyllfarbstoffe von Kraus verwendet wurde. Namentlich treten die beiden erstgenannten chemischen Individuen reichlich im sogenannten Benzol auf.

Für die Darstellung von Rohchlorophylllösungen mittelst sogenanntem Benzol gilt genau dasselbe, wie für die Bereitung derselben mit Hilfe von Phenylwasserstoff, Toluol und Xylol.

Aus frischen grünen Blättern lässt sich durch Benzol keine Chlorophylllösung bereiten. Wenn man noch so lange Benzol auf zerquetschte grüne Blätter einwirken lässt, so erhält man nur eine gelbliche, wenig tingirte Flüssigkeit, welche, wenn man einen Lichtkegel durchleitet, nur eine Spur rother Fluorescenz zeigt, also nur verschwindend kleine Mengen von Chlorophyll enthalten kann.

Lässt man das Benzol auf jenes trockene Materiale einwirken, welches von Sachs (vgl. oben p. 337 ff.) zur Bereitung von Chlorophyllextracten (Rohchlorophyllextracten) vorgeschlagen wurde, so erhält man, mag man das Benzol in der Kälte oder Wärme einwirken lassen, eine gelbliche, schwach fluorescirende Flüssigkeit, die also auch nur Spuren von Chlorophyll enthält.

Um eine Lösung von Chlorophyll in Benzol zu bereiten, ist es am zweckmässigsten, eine weingeistige Rohchlorophylllösung im Wasserbade oder im Vacuum zur Trockene zu verdampfen und die feste Substanz mit Benzol zu behandeln. Anfänglich bekommt man eine grüne Lösung, welche viel Chlorophyll und wenig Xanthophyll enthält, da das Xanthophyll im Benzol

weniger leicht als das Chlorophyll löslich ist. Nach mehrmaliger Behandlung des Rückstandes mit neuen Mengen von Benzol kann man schliesslich alles Xanthophyll in Lösung bringen. Aus der so gewonnenen Lösung des Rohchlorophylls in Benzol lässt sich durch Weingeist das Xanthophyll ausschütteln, während das Chlorophyll im Benzol gelöst bleibt.

d) Lösung von Rohchlorophyll in ätherischen Ölen und Schwefelkohlenstoff.

Weder aus frischen Blättern noch aus trockenen lässt sich durch Einwirkung von Terpentinöl, Rosmarinöl, Gaultheriaöl etc. eine Chlorophylllösung erhalten, denn durch Zerquetschen von, mit dieser Flüssigkeit übergossenen frischen, ebenso durch Ausziehen von getrockneten und gepulverten Spinatblättern gewinnt man blos gelbliche oder bräunliche Lösungen, die nur einen Stich ins Grünliche zeigen und nur schwach fluoresciren, mithin nur Spuren von Chlorophyll enthalten.

Durch Eindampfen eines weingeistigen Rohchlorophyllextractes zur Trockene und Auflösen des Rückstandes in Terpentinöl lässt sich eine an Chlorophyll reiche Flüssigkeit erhalten.

Ein Gleiches gilt für die Darstellung von Rohchlorophyll in Schwefelkohlenstoff. Ich bemerke noch, dass man aus frischen oder trockenen Blättern durch Benzol, Toluol, Xylol, durch ätherische Öle und durch Schwefelkohlenstoff chlorophyllreiche Auszüge erhalten kann, wenn man das Materiale vorerst mit Alkohol durchtränkt und die überschüssige Flüssigkeit durch Abpressen entfernt. Die so dargestellten Auszüge sind aber arm an Xanthophyll, und nur durch häufiges Aufgiessen frischer Extractionsflüssigkeit liesse sich letzterer Körper schliesslich gänzlich in Lösung überführen.

Die Thatsache, dass sich aus Blättern durch die genannten Flüssigkeiten das Chlorophyll so gut wie nicht, leicht aber nach Benetzung des Rohstoffes mit Alkohol ausziehen lässt, ist gewiss bemerkenswerth. In eine nähere Erklärung dieses Factums werde ich hier nicht eingehen; doch scheint es wohl, als würde der protoplasmatische Inhalt der chlorophyllführenden Zellen für das Benzol etc. erst nach Einwirkung von Alkohol durchgängig gemacht werden.

c) Lösung von Rohchlorophyll in fetten Ölen.

Durch Zerquetschen von frischen, oder Zerreiben von trockenen Blättern unter Aufguss fetter Öle lässt sich Chlorophyll gar nicht in Lösung bringen, wohl aber wenn das Materiale mit dem Öl durch Stunden hindurch gekocht wird.

Rascher kommt man ans Ziel, wenn man ein weingeistiges Chlorophyllextract mit dem zur Lösung bestimmten fetten Öle mischt und den Alkohol im Wasserbade entfernt.[1]

2. Verhalten der Chlorophylllösungen im Lichte.

a) Abhängigkeit der Geschwindigkeit der Chlorophyllzerlegung vom Lösungsmittel und von der Concentration der Lösung.

Es ist nicht nur von physikalischem, sondern auch von physiologischem Interesse, zu erfahren, in welcher Abhängigkeit die Geschwindigkeit der Chlorophyllzersetzung im Lichte vom Lösungsmittel steht, und zwar nicht nur von der Art, sondern auch von der Menge desselben.

Denn es ist wohl nicht zu bezweifeln, dass auch der im Chlorophyllkorn vorkommende grüne Farbstoff im Zustande einer Lösung sich befindet, deren Sättigung sich im Laufe der Entwicklung eines Chlorophyllkornes bis zu einer bestimmten Grenze steigert. Als Vorstudium für das Verhalten junger, chlorophyllarmer, und ausgebildeter, chlorophyllreicher Chlorophyllkörner im Lichte sind die eben angedeuteten Untersuchungen unerlässlich.

Es ist schon längere Zeit bekannt, dass in manchen Lösungsmitteln das Chlorophyll im Lichte sich länger als in

---

[1] Nach Micheli (l. c. p. 341) soll sich ein intensiv grünes Chlorophyllextract in Ricinusöl einfach dadurch darstellen lassen, dass man auf früher ausgekochte, dann getrocknete und pulverisirte grüne Blätter, welche sich auf einem Filter befinden, Ricinusöl aufgiesst. Ich erhielt bei mehrfacher Wiederholung dieses Versuches stets nur bräunliche Filtrate.

andern hält. So weiss man, dass eine alkoholische Chlorophylllösung sich viel rascher im Sonnenlichte verfärbt als eine ätherische.[1] Man erklärt diese Verschiedenheit des Verhaltens durch die verschiedene Absorptionsfähigkeit beider Flüssigkeiten für Sauerstoff. Während Alkohol bis 25 Vol. Proc. Sauerstoff bei mittlerer Temperatur absorbirt, nimmt Äther dieses Gas fast gar nicht auf. Es ist nicht zu bezweifeln, dass die Menge des absorbirten Sauerstoffes auf die Raschheit, mit welcher die Zerstörung des Chlorophylls im Lichte statt hat, Einfluss nimmt, da ja die Zerlegung dieses Körpers im Lichte, wie weiter unten noch auseinander gesetzt werden wird, ein Oxydationsprocess ist. Man kann dies auch daraus entnehmen, dass eine durch Auskochen sauerstofffrei gemachte alkoholische Chlorophylllösung im Lichte sich viel langsamer als eine gewöhnliche zersetzt.

Noch rascher als ein weingeistiges Chlorophyllextract zersetzt sich im Lichte eine Chlorophylllösung in Terpentinöl oder einem andern ätherischen Öle, welches rasch Sauerstoff aus der Atmosphäre absorbirt und ozonisirt. Der Vergleich wird aber nur dann statthaft sein, wenn sowohl die weingeistige, als die Lösung in ätherischem Öle dieselbe Substanz (also entweder Chlorophyll, oder ein bestimmtes Rohchlorophyll) und diese in gleicher Menge enthält.

Auch ein in Schwefelkohlenstoff gelöstes Chlorophyll zersetzt sich rasch im Lichte; langsamer geht die Zersetzung in Lösungen des Chlorophylls in Benzol und noch viel träger in fetten Ölen vor sich.[2]

Die Natur des Lösungsmittels übt also einen starken Einfluss auf die Geschwindigkeit aus, mit welcher die Zersetzung des Chlorophylls im Lichte vor sich geht.

---

[1] S. Gerland Pogg. Ann. Bd. 23, p. 591. Kraus, l. c. p. 42.

[2] Nach Chautard (Compt. rend. 1874, Nr. 6, p. 414) sollen durch Chlorophyll gefärbte „medicinische" Öle, welche der Luft und der Mittagssonne ausgesetzt waren, innerhalb 8—10 Monaten ihr Aussehen nicht geändert haben.

Ich fand beispielsweise, dass annähernd gleich gesättigte Lösungen von Rohchlorophyll in cylindrischen Glasgefässen, welche einen inneren Durchmesser von 1 Centim. besassen, dem Sonnenlichte bei einer Temperatur von 23—25° C. ausgesetzt, nach folgenden Zeiten sich zu entfärben begannen:

Lösung in	75 proc. Alkohol	nach	0·05	Stunden
„	„ Benzol	„	0·11	„
„	„ Äther	„	0·20	„
„	„ Olivenöl . . .	„	3·50	„

Die zum Versuche benützten Lösungen wurden mit Proben verglichen, die während des Versuches im Finstern aufbewahrt waren und während dieser Zeit sich nicht veränderten.

Einen sehr beträchtlichen Einfluss auf die Raschheit der Zerstörung gelösten Chlorophylls übt die Concentration der Lösung aus. Man kann sich hievon rasch überzeugen, wenn man besonnte, völlig concentrirte und verdünnte Lösungen von Chlorophyll in Benzol mit einander vergleicht. Ich ging dabei, wie folgt, zu Werke. Eine smaragdgrüne alkoholische Rohchlorophylllösung wurde mit, dem Volumen nach, $^1/_4$ Benzol versetzt, und die beiden Flüssigkeiten durchgeschüttelt. Über dem noch lebhaft grün gefärbten Weingeist schied sich eine sattgrüne, in einer Schichte von einem Centimeter fast undurchsichtige, mit Chlorophyll gesättigte Benzolschichte ab. Letztere Flüssigkeit wurde in drei Theile getheilt. Die erste Portion liess ich ungeändert, die zweite versetzte ich mit dem dreifachen, die dritte mit dem sechsfachen Volum Benzol. Diese drei verschieden gesättigten Benzollösungen wurden bei 25—26° C. der directen Beleuchtung durch die Mittagssonne ausgesetzt. Die erste begann sich erst nach etwa einer Stunde, die zweite nach sieben, die dritte schon nach drei Minuten zu verfärben. Letztere war nach einer Stunde schon fast farblos geworden.

Eine gesättigte Chlorophylllösung in Olivenöl verfärbte sich, der Einwirkung der Sonnenstrahlen ausgesetzt, nach 96 Stunden, während die mit dem dreifachen Volum Olivenöl versetzte Lösung schon nach 22stündiger Insolation verfärbt war.

Am auffälligsten zeigte sich die ungleiche Geschwindigkeit der Chlorophyllzersetung im Lichte bei Lösungen des Blattgrüns

in verschiedenen Mengen von Terpentinöl. Ich bereitete mir eine völlig gesättigte Lösung von Chlorophyll in Terpentinöl, welche schon bei einer Schichtendicke von 1 Centim. undurchsichtig, in millimeterdicken Schichten prachtvoll smaragdgrün gefärbt ist. Diese Lösung wurde in vier Theile getheilt; eine Portion (*a*) blieb unverändert, die zweite wurde mit der dreifachen (*b*), eine dritte (*c*) mit der sechsfachen, die letzte (*d*) mit der zwölffachen Menge von Terpentinöl versetzt. Jede dieser Flüssigkeiten wurde in ein cylindrisches Glasgefäss, dessen innerer Durchmesser einen Centimeter betrug, gebracht und bei einer Temperatur von 24—26° C. der Insolation ausgesetzt.

Die Verfärbung begann:

in *a* nach 1 Stunde	15 Minuten	=	1·25	Stunden
„ *b* „	12 „	=	0·20	„
„ *c* „	6 „	=	0·10	„
„ *d* „	1 „	=	0·016	„

Alle vier Flüssigkeiten fluorescirten nach Ablauf dieser Zeit noch stark. Die Fluorescenz verschwand in Folge gänzlicher Zerstörung des Chlorophylls

in *a* nach 13 Stunden	5 Minuten	=	13·08	Stunden
„ *b* „ 1 Stunde	8 „	=	1·13	„
„ *c* „	38 „	=	0·63	„
„ *d* „	12 „	=	0·20	„

Aus allen diesen Beobachtungen ergibt sich, dass die Geschwindigkeit der Chlorophyllzerstörung mit der Abnahme der Concentration der Lösung wächst; und wenn sich auch aus den bis jetzt gewonnenen Zahlen noch kein Gesetz ableiten lässt, so ist doch ersichtlich, dass mit der Abnahme der Concentration die Menge des zerstörten Chlorophylls in rascherem als arithmetischem Verhältnisse zunimmt.

Dieser Satz findet, wie ich mich überzeugte, auch seine Bestätigung bei Anwendung von Toluol, Xylol, Äther, Mohnöl, Nussöl, Wintergreenöl und Rosmarinöl als Lösungsmitteln für Chlorophyll, und dürfte wohl allgemeine Richtigkeit haben.

Mit ausserordentlicher Geschwindigkeit erfolgt die Zersetzung verdünnter Chlorophylllösungen in Terpentinöl,

Rosmarinöl und wahrscheinlich allen ätherischen Ölen, welche den Sauerstoff der Luft zu ozonisiren im Stande sind. Offenbar ist es hier das Ozon, welches so rasch zerstörend auf das Chlorophyll einwirkt. Physiologisch ist aber von hohem Interesse, und ich werde weiter unten, bei Erörterung der Erscheinung des Ergrünens nochmals darauf zurückkommen, dass concentrirte Chlorophylllösungen relativ nur langsam, selbst bei Gegenwart von Ozon, oxydirt werden.

Von der Raschheit der Zerstörung einer verdünnten Chlorophyllauflösung in Terpentinöl macht man sich einen Begriff, wenn man eine gleich gesättigte alkoholische oder gar ätherische Chlorophylllösung unter Einwirkung des Sonnenlichtes damit vergleicht. Während eine mit dem zwölffachen Volum Terpentinöl versetzte concentrirte Auflösung von Chlorophyll in diesem ätherischen Öle, wie oben mitgetheilt wurde, schon nach 12 Minuten anwährender Insolation sich so weit zersetzt hat, dass selbst die empfindlichste Reaction auf Chlorophyll, nämlich die rothe Fluorescenz die Anwesenheit dieses Körpers nicht mehr anzeigt, muss eine gleich gesättigte alkoholische Chlorophylllösung durch mehrere Stunden, eine gleich gesättigte ätherische Lösung durch mehrere Tage der Einwirkung der Sonnenstrahlen ausgesetzt bleiben, bis sich in den Flüssigkeiten das Chlorophyll durch Fluorescenz nicht mehr erkennen lässt.

Es lässt sich nachweisen, dass auch das Xanthophyll durch das Licht zerstört wird, freilich viel langsamer als das Chlorophyll. Trennt man beispielsweise eine gesättigte weingeistige Rohchlorophylllösung durch Schütteln mit Benzol in eine Benzol-Chlorophylllösung und in eine weingeistige Xanthophylllösung, so wird erstere, wenn sie nicht zu concentrirt genommen wurde, schon nach einigen Stunden farblos erscheinen, während letztere durch mehrere Tage, ja bei dickeren Flüssigkeitsschichten durch mehrere Wochen hindurch der Einwirkung des Sonnenlichtes ausgesetzt bleiben muss, bis eine völlige Entfärbung der Flüssigkeit, die einer vollkommenen Zerstörung des Xanthophylls gleichgesetzt werden kann, eintritt. Genauer, wenn auch nicht zahlenmässig[1],

---

[1] Es ist wohl einleuchtend, dass ein exacter Vergleich der Geschwindigkeit, mit welcher diese beiden Körper im aufgelösten Zustande, unter

lässt sich diese Thatsache erweisen, wenn man gesättigte weingeistige Chlorophyll- und Xanthophylllösungen der Insolation aussetzt. Erstere werden viel eher als letztere entfärbt.

Auch das Xanthophyll zersetzt sich, bei Einwirkung des Lichtes, und wie weiter unten gezeigt werden soll, unter Sauerstoffaufnahme, und in verdünnten Lösungen weit rascher als in concentrirten.

b) Abhängigkeit der Chlorophyllzerlegung von der Brechbarkeit der Lichtstrahlen.

Schon in der Einleitung wurde auseinandergesetzt, dass die Ansichten über den Zusammenhang der Lichtbrechung und der Geschwindigkeit der Chlorophyllzerstörung noch getheilt sind. Nach einer Ansicht wären es die gelben, nach einer anderen die rothen zwischen B—C, nach einer dritten Ansicht diese und die violetten Strahlen, welche die Zerstörung des gelösten Chlorophylls am raschesten bewerkstelligen. Endlich wird von einer Seite sogar ein Zusammenhang zwischen Lichtfarbe und Chlorophyllzersetzung in Abrede gestellt und behauptet, dass die Raschheit, mit welcher Rohchlorophylllösungen im Lichte sich entfärben, lediglich von der Intensität des wirksamen Lichtes, genauer gesagt, von der physiologischen Intensität oder der Helligkeit abhängt.

Ich lasse hier eine Versuchsreihe folgen, welche, wie ich glaube, die Frage völlig befriedigend löst.

Ich bereitete mir concentrirte Lösungen von doppelchromsaurem Kali, schwefelsaurem Kupferoxydammoniak und von Rohchlorophyll in Äther, welche letztere sich, wie schon oben mitgetheilt wurde, im Lichte viel weniger als eine alkoholische

Einfluss des Lichtes und des Sauerstoffes zerstört werden, nur durchzuführen wäre, wenn jede dieser Lösungen eine bestimmte Gewichtsmenge der betreffenden Substanz enthielte. Da aber weder das Chlorophyll, noch das Xanthophyll bis jetzt isolirt werden konnte, so ist dieser Vergleich einfach nicht durchführbar.

zersetzt. Diese drei Lösungen wurden für gleich dicke Schichten (2 Centim.) durch Zusatz von Wasser, beziehungsweise Äther auf gleiche Durchsichtigkeit gebracht, so dass das durchfallende Licht durchwegs die gleiche physiologische Intensität zeigte. Dies bewerkstelligte ich dadurch, dass ich die Verdünnungsflüssigkeiten so lange zu den farbigen Lösungen zusetzte, bis ein von der Sonne beleuchteter Gesimsstreifen eines mir gegenüberliegenden Gebäudes für mein Auge eben sichtbar wurde. Ferner versetzte ich eine überaus verdünnte Lösung von Oxalsäure in Wasser mit einer Spur von Chlorbaryum, wodurch eine von ausgefälltem oxalsauren Kalk herrührende nebelige Trübung in der Flüssigkeit entstand. Zu letzterer wurde unter fortwährendem Aufschütteln so lange Wasser zugesetzt, bis ihre Durchsichtigkeit mit den drei schon genannten Flüssigkeiten übereinstimmte. Endlich brachte ich noch eine fünfte Flüssigkeit, nämlich eine Auflösung des von Rochleder entdeckten Äscorcëins mit den übrigen auf gleiche Durchsichtigkeit. Letztere Flüssigkeit, welche ich der Güte meines verehrten Collegen, des Herrn Regierungsrathes Prof. Rochleder verdanke, lässt nach den Untersuchungen von Grailich[1] blos rothes Licht von der Brechbarkeit B—C durch.

Diese fünf Flüssigkeiten wurden auch nach dem Lambert-schen Verfahren auf ihrer Helligkeit geprüft und in dieser Hinsicht völlig gleich befunden.

Die spectroscopische Untersuchung dieser Flüssigkeiten ergab für eine Schichtendicke von 2 Centimeter Folgendes:

Das durch oxalsauren Kalk getrübte Wasser, im Folgenden mit W (weiss) bezeichnet, liess alle Strahlen des sichtbaren Spectrums durch.

Die Lösung von doppelchromsaurem Kali G (gelb) liess das Licht von B—E durch.

Die ätherische Rohchlorophyll-Lösung, im Nachfolgenden mit Gr (grün) bezeichnet, liess alle Strahlen des sichtbaren

[1] Grailich, krystallographisch-optische Untersuchungen, Wien 1858, p. 188.

Chlorophyllspectrums bis auf die sieben Absorptionsstreifen[1] durch. Besonders scharf trat Streifen I (B—C) heran.

Die Lösung des schwefelsauren Kupferoxydammoniaks, Bl (blau) absorbirte alles Licht bis auf E—H und eine Spur von Roth.

Die Lösung von Äscorcëin liess alles Licht hindurch bis auf Roth von der Brechbarkeit der Fraunhofer'schen Linie B—C. Sie ist im Folgenden mit R (roth) bezeichnet.

Diese Flüssigkeiten wurden in cylindrische, völlig gleiche Glasgefässe gethan und in jedes derselben ein kleiner — beiläufig 1 Cent. im inneren Durchmesser haltender — Glascylinder versenkt, der etwa zu $^1/_3$ mit einer frischen alkoholischen, smaragdgrünen Lösung von Rohchlorophyll gefüllt war.

Es wurde dafür Sorge getragen, dass die kleinen Cylinder alle genau senkrecht in den farbigen Flüssigkeiten standen, die Dicke der vor den kleinen Cylindern stehenden Flüssigkeit genau 2 Centim. betrug, und dass von oben her der Zutritt des Lichtes zu dem Gefässe abgehalten war.

Noch habe ich zu bemerken, dass die ätherische Lösung des Rohchlorophylls, um sie während des Versuches möglichst intact zu erhalten, früher ausgekocht und durch einen dichten Korkverschluss gegen reichlichen Zutritt der atmosphärischen Luft geschützt wurde. Durch den Kork, welcher die ätherische Rohchlorophylllösung vom Luftzutritt möglichst zu schützen hatte, ging eine Bohrung, in welche luftdicht der kleine, die alkoholische Rohchlorophylllösung enthaltende Cylinder eingepasst war. Zu sämmtlichen alkoholischen Rohchlorophylllösungen hatte die Luft ungehemmten Zutritt.

Diese fünf Gefässe wurden dem Sonnenlichte bei einer Temperatur von 20—22° C. ausgesetzt.

Die Rohchlorophylllösungen wurden von Zeit zu Zeit aus den sie aufnehmenden Gefässen herausgenommen und mit einer im Dunkeln aufbewahrten alkoholischen Rohchlorophylllösung verglichen, um den Beginn der Verfärbung festzustellen.

---

[1] S. Kraus, l. c. p. 27. fld.

α) Beginn der Verfärbung des Chlorophylls.

W	nach 10	Minuten.
G	„ 15	„
Gr	„ 17	„
R	„ 34	„
Bl	„ 55	„

β) Eintritt einer gleichen olivengrünen Färbung.

W	nach 30	Minuten[1].
G	„ 34	„
Gr	„ 37	„
R	„ 95	„
Bl	„ 150	„

Nach 1 Stunde und 5 Minuten (= 1·08 Stunden), vom Beginne des Versuchs an gezählt, wurde die in W befindliche Rohchlorophylllösung hellbräunlich. Der Versuch wurde unterbrochen und die veränderte Rohchlorophylllösung in's Dunkel gestellt, die vier übrigen Versuche aber so lange fortgesetzt, bis die Chlorophylllösungen hinter den farbigen Flüssigkeiten genau die Farbe der erstgenannten angenommen hatten.

γ) Eintritt einer gleichen hellbräunlichen Färbung.

W	nach 1·08	Stunden.
G	„ 1·18	„
Gr	„ 1·30	„
R	„ 2·50	„
Bl	„ 4·08	„

Diese Versuche wurden mit dem gleichen Erfolge mehrmals wiederholt. Auch im diffusen Tageslichte wurden ähnliche Resultate gewonnen. Ich hebe aus meinen Aufzeichnungen die folgenden hervor. Temperatur 14—17° C.

α) Beginn der Verfärbung.

W	nach 4	Stunden[2]
G	„ 4½	„

---

[1] Vom Beginne des Versuches an gerechnet.

[2] Es wurde blos die Zeit der Beleuchtungen, nicht aber die Zeit gezählt, während welcher die Lösungen im Dunkeln standen.

Gr	nach	?[1]	Stunden
R	„	18	„
Bl	„	28	„

β) Eintritt einer gleichen olivengrünen Färbung.

W	nach	22	Stunden.
G	„	24	„
R	„	72	„
Bl	„	164	„

γ) Eintritt einer hellbräunlichen Färbung.

W	nach	48	Stunden.
G	„	56	„
R	„	111	„
Bl	„	290	„

Aus den oben mitgetheilten Versuchen geht zunächst hervor, dass die in der Einleitung mitgetheilte, von Baranetzky vertretene Anschauung, derzufolge die Geschwindigkeit der Chlorophyllzerstörung im Lichte von der Brechbarkeit der Strahlen unabhängig ist und lediglich von der Helligkeit derselben bedingt werde, auf einem Irrthume beruht, indem in verschiedenfarbigem aber gleich hellem Lichte die Verfärbung von Rohchlorophylllösungen mit verschiedener Geschwindigkeit hervorgeht.

Ferner lehren diese Versuche, dass die violetten Strahlen (vgl. oben die von Gerland aufgestellte Behauptung) nur einen

---

[1] Bei der langen Dauer dieses Versuches ist es nicht möglich, die ätherische Rohchlorophylllösung intact zu erhalten; dieser Verfärbungsversuch hinter Rohchlorophylllösung musste deshalb aufgelassen werden.

Um indess auch die Verfärbung hinter einer Rohchlorophylllösung bei Beleuchtung im diffusen Lichte in den Vergleich hineinziehen zu können kürzte ich die Versuchsdauer ab, indem ich die zur Zersetzung bestimmte Rohchlorophylllösung blos in einer Dicke von 0·7 Cm. in Anwendung brachte. Die ätherische Lösung des Rohchlorophylls wurde während des vier Tage in Anspruch nehmenden Versuches gelblichgrün, der Absorptionsstreifen I (B—C) war indess scharf begrenzt und finster.

Die hellbräunliche Färbung trat ein:

W	nach	30	Stunden.
G	„	35	„
Gr	„	38	„
R	„	82	„
Bl	„	211	„

sehr geringen Einfluss auf die Zerlegung des Chlorophylls auszuüben vermögen.

Auf das Bestimmteste aber ergibt sich, dass die Strahlen zwischen B—C, welche die energischeste Zerstörung des Chlorophylls bedingen sollen, diese Wirkung gewiss nicht in dem genannten Grade ausüben. Denn hinter (ätherischen) Rohchlorophylllösungen, in welchen die Strahlen B—C ausgelöscht sind, verfärben sich alkoholische Rohchlorophylllösungen weitaus rascher, als hinter Äscorceïnlösungen, durch welche gerade das Roth von der Brechbarkeit B—C durchgeht. Ich bemerke hier noch, dass hinter einer nur wenige Mm. dicken Schichte von Äscorceïnlösung, welche ein für das Auge sehr grelles Roth[1] durchlässt, die Zerstörung des Chlorophylls weit langsamer als hinter Rohchlorophylllösungen und Lösungen von doppeltchromsaurem Kali erfolgt.

Die Versuche lehren auf das Bestimmteste, dass die gelben und beiderseits benachbarten (grünen und orangen) Strahlen, also die am meisten leuchtenden Strahlen des Spectrums diejenigen sind, welche die grösste Energie bei der Zerstörung des Chlorophylls im Lichte zeigen, wie schon Sachs vermuthete.

Um zu zeigen, dass die gelben Strahlen bei der Chlorophyllzerlegung mehr leisten, als die orangen und grünen, prüfte ich die Verfärbung von alkoholischen Rohchlorophylllösungen hinter den folgenden Combinationen von farbigen Medien:

1. Ammoniakalische Orceïnlösung und Rohchlorophylllösung; durch diese Combination ging fast nur grünes Licht.

2. Anilinviolett und ein Lösungsgemisch von doppeltchromsaurem Kali und einfach chromsaurem Ammoniak, welche Combination fast nur orange durchliess.

3. Doppeltchromsaures Kali und essigsaures Uranoxyd-Cobaltoxyd,[2] welche Combination fast nur Gelb durchliess.

---

[1] Aber ebenfalls nur von der Brechbarkeit B—C. Grailich (l. c. p. 188 ffd.) zeigte, dass selbst noch durch eine 3 Millim. dicke Schichte dieser Flüssigkeit nur monochromatisches rothes Licht von der bezeichneten Brechbarkeit hindurchgeht.

[2] Die Lösung lässt blos Gelb und Blau durch.

Hinter 1 und 2 erfolgte die Verfärbung nahezu gleich rasch, aber nicht so schnell wie hinter 3.

Auch im gelben Theile eines objectiven Spectrums geht die Verfärbung rascher als im orangen oder grünen Theile desselben vor sich.

Zerstörung von Rohchlorophylllösungen durch Licht, welches eine Rohchlorophylllösung zu durchsetzen hatte. Sachs[1] hat die merkwürdige Beobachtung gemacht, „dass das durch eine Schicht von Chlorophylllösung (alkoholische Rohchlorophylllösung) gegangene Licht keine Wirkung auf eine zweite Schicht derselben Lösung ausübt, so lange jene in der Entfärbung begriffen ist". Weiter heisst es: „Das die Entfärbung eines Chlorophyllextractes bewirkende Licht verliert die Kraft, noch einmal dasselbe zu thun". In der That, wenn man eine alkoholische Rohchlorophylllösung in eine Eprouvette giesst und diese in ein weiteres cylindrisches Glasgefäss, das mit derselben Chlorophylllösung gefüllt ist, einsenkt, so findet man, dass bei Zutritt von Luft im Sonnenlichte die innere Lösung sich später als die äussere entfärbt. Die Angabe hingegen, dass die innere Lösung sich noch unverändert erweist, während die äussere schon entfärbt, richtiger gesagt, verfärbt ist, kann ich nicht bestätigen, wenn auch der Schein für die Richtigkeit der Sachs'schen Beobachtung spricht.

Pfeffer bestätigt den Sachs'schen Versuch. Er sagt[2]:

„Hingegen wird, wie Sachs zeigte, ein Chlorophyllauszug durch die eine grüne Chlorophylllösung passirenden Strahlen nicht verfärbt, wohl aber durch diejenigen Strahlen, welche durch eine verfärbte Chlorophylllösung hindurchgehen. Eine genügende Erklärung dieses interessanten Factums vermag ich nicht zu geben."

Wenn man den Sachs'schen Versuch wiederholt, aber mit der Vorsicht, dass man die innere Chlorophylllösung mit einer im Dunkeln aufbewahrten, also sich gar nicht verändernden Chlorophylllösung von Zeit zu Zeit vergleicht, so wird man schon nach kurzer Zeit, bei directer Insolation schon nach 5—10 Minuten,

[1] Experimentalphysiologie p. 13. ff.

[2] l. c. p. 51.

den Beginn der Verfärbung der inneren Chlorophylllösung constatiren können; und wenn man die innere Chlorophylllösung zur Zeit, wenn die äussere schon verfärbt ist, mit der im Dunkeln aufbewahrten vergleicht, so wird man finden, dass die Verfärbung schon sehr weit vorgeschritten ist, was bei dem Vergleich der äusseren und inneren Lösung, die schon wegen ungleicher Schichtendicke im unveränderten Zustande eine verschiedene Färbung besitzen, nicht so leicht ersichtlich ist.

Dass aber nicht die von einer Chlorophylllösung absorbirten, durch die Absorptionsstreifen bezeichneten Strahlen die Zerlegung der grünen Substanz herbeiführen, wurde schon oben gezeigt und geht daraus hervor, dass eine alkoholische Chlorophylllösung hinter einer ätherischen Lösung derselben Sättigung sich vollkommen entfärbt, während die letztere noch lebhaft grün erscheint. Dass die zur chemischen Arbeit im Chlorophyll verwendeten Strahlen ausgelöscht werden müssen, ist wohl selbstverständlich. Diese Auslöschung der Strahlen führt aber, wie man sich durch das Spectroscop leicht überzeugen kann, blos zu einer Abschwächung des Lichtes.

Der ganze Unterschied in der Geschwindigkeit der Entfärbung der innern und äussern Chlorophylllösung beruht auf Intensitätsdifferenzen des wirkenden Lichtes. Die gleiche Verzögerung in der Verfärbung einer Chlorophylllösung konnte ich auch dadurch hervorbringen, dass ich vor die Lösung statt einer Chlorophylllösung mehrere farblose Glasplatten (halbmatte Solingläser von 3 Mm. Dicke) stellte, oder in anderer Weise das Licht abdämpfte. Mit der Verfärbung einer Chlorophylllösung wird die Flüssigkeit heller, durchsichtiger und bedingt, vor eine unzersetzte Chlorophylllösung gestellt, ein viel rascheres Zersetzen der letzteren als ein frischer Chlorophyllauszug. Im nächstfolgenden Paragraphen werde ich nachweisen, wie rasch mit der Helligkeitszunahme des wirkenden Lichtes die chlorophyllzerstörende Kraft des letzteren zunimmt, wodurch der Sachs'sche Versuch noch verständlicher werden wird.

Zerstörung von Chlorophyll- und Xanthophylllösungen im Lichte verschiedener Brechbarkeit. Es wurde bis jetzt immer nur von den Beziehungen der Lichtfarbe zur Verfärbung alkoholischer Rohchlorophylllösungen

24 *

gesprochen. Stellt man nun die Versuche mit Lösungen von Chlorophyll (Kyanophyll Kraus) und Xanthophyll an, so findet man, dass erstere sich den Rohchlorophylllösungen ähnlich verhalten, dass nämlich die Verfärbung am raschesten in W, am langsamsten in Bl stattfindet; dass hingegen die Xanthophylllösungen ein ganz anderes Verhalten zeigen, indem dieselben sich gerade im sogenannten chemischen Licht am raschesten, sehr langsam im rothen bis gelben Lichte entfärben, wie folgende Versuchsreihe lehrt.

Eine concentrirte weingeistige Xanthophylllösung wurde mit dem vierfachen Volum Alkohol versetzt und fünf Eprouvetten von 1 Cm. Weite, zu $^1/_3$ mit dieser Lösung gefüllt, in die oben bezeichneten Apparate gestellt. Die Gefässe wurden dem Sonnenlichte bei einer Temperatur von 21—23° C. ausgesetzt.

Die völlige Entfärbung der Xanthophylllösung trat ein:

in W	nach	0·95	Stunden
„ Bl	„	1·20	„
„ Gr	„	5·71	„
„ G	„	9·35	„
„ R	„	9·68	„

c) Abhängigkeit der Chlorophyllzerlegung von der Helligkeit des wirkenden Lichtes.

Dass eine weingeistige Rohchlorophylllösung im Sonnenlichte sich rascher zersetzt, als im diffusen Tageslichte, ist lange bekannt. Ebenso bekannt ist es, dass diese Lösungen im Finstern sich einige Zeit ungeändert erhalten.

Die Geschwindigkeit der Chlorophyllzerlegung ist aber, wie schon oben mitgetheilt wurde, von der Concentration der Lösung und auch von dem Lösungsmittel abhängig. Hierauf muss mithin Rücksicht genommen werden, wenn der Einfluss der Helligkeit auf die Raschheit der Verfärbung von Chlorophylllösungen geprüft werden soll.

In einer Dunkelheit, in welcher Samen von monocotylen und dicotylen Pflanzen nur etiolirte Keimlinge liefern, scheinen sich alle Chlorophylllösungen unverändert zu erhalten, bis auf

jene, bei welchen das Lösungsmittel Terpentinöl oder ein anderer Körper ist, der Sauerstoff absorbirt und denselben ozonisirt. Namentlich verfärben sich im Finstern verdünnte Lösungen des Chlorophylls in Terpentinöl schon nach einigen Tagen.

Concentrirte Chlorophylllösungen in Benzol, Toluol, Xylol und fetten Ölen verändern sich, wie ich gefunden habe, im Dunkeln selbst bei monatelanger Aufbewahrung, selbst der Einwirkung der Luft ausgesetzt, gar nicht, wie man sich nicht nur durch Vergleich mit frisch bereiteten concentrirten Lösungen, sondern auch durch spectroscopische Untersuchungen überzeugen kann. Auch weingeistige Xanthophylllösungen bleiben, durch Monate im Finstern aufbewahrt, gänzlich intact.

Alkoholische Rohchlorophylllösungen bleiben im Finstern so lange unverändert, als nicht der Alkohol eine Oxydation zu Essigsäure erfährt, in Folge dessen erhalten sich derartige Extracte meist nur durch Wochen unverändert.

Es lässt sich hieraus entnehmen, dass sowohl Chlorophyll- als Xanthophylllösungen in einem Raume, der unserem Auge völlig lichtlos erscheint, selbst bei Zutritt von gewöhnlichem, nicht activen Sauerstoff, unverändert bleiben.

Aber selbst in einer Helligkeit, in welcher gedruckte Schrift nur schwer lesbar ist und etiolirte Keimlinge von Gerste bei einer Temperatur von 14—16° C. in 6—10 Stunden merklich ergrünen, bleiben concentrirte Chlorophylllösungen durch Wochen, unter günstigen Umständen selbst durch Monate hindurch ungeändert, woraus wohl auf das Bestimmteste folgt, dass zur Zerstörung des Chlorophylls grössere Helligkeiten erforderlich sind, als zur Entstehung desselben.

Auch im Schatten der Wand eines blos der Beleuchtung durch diffuses Tageslicht ausgesetzten Zimmers, in einer Helligkeit, in welcher etiolirte Erbsenkeimlinge in $1^1/_2$, Gerstenkeimlinge in $2^1/_2$ Stunden ergrünen, bleiben concentrirte Lösungen von Chlorophyll lange Zeit völlig intact, so z. B. eine concentrirte Lösung von Chlorophyll in Xylol durch drei Monate. Verdünnte Lösungen in Alkohol halten sich wenigstens einige Tage intact.

Im diffusen Tageslichte geht die Zersetzung stets, wenn auch langsam, im Sonnenlichte aber rasch vor sich, so dass selbst concentrirte Lösungen sich meist schon nach einigen Stunden völlig verfärben.

Zu den oben (p. 349—54) angeführten Beispielen, welche auch den in Rede stehenden Gegenstand illustriren, führe ich noch folgende an. Eine mässig concentrirte alkoholische Rohchlorophylllösung entfärbte sich nach 25stündiger Insolation nicht nur vollständig, sondern zeigte keine Spur rother Fluorescenz mehr; hingegen entfärbte sich eine durch etwa 600 Stunden an einem Nordfenster der Wirkung des diffusen Sonnenlichtes ausgesetzte Probe derselben Flüssigkeit — bei gleicher Schichtendicke — noch nicht völlig und fluorescirte noch ganz deutlich. — Eine weingeistige Xanthophylllösung verfärbte sich in der Sonne nach 35 Stunden vollkommen, während dieselbe im diffusen Lichte erst nach etwa 650 Stunden völlig farblos wurde.

Der Einfluss der Helligkeit auf die Chlorophyllzerstörung zeigt sich auch sehr auffällig, wenn man die Versuche in verschieden brechbarem Lichte anstellt.

Hinter einer 2 Cm. dicken Schichte von schwefelsaurem Kupferoxydammoniak, welche blos etwas Grün, ferner Blau, Indigo und Violett, endlich eine Spur von Roth durchliess, beginnt sich eine smaragdgrüne alkoholische Rohchlorophylllösung zu verfärben:

1. Im Sonnenlichte nach . . . . 0·92 Stunden.
2. Im hellen diffusen Tageslichte nach . 38·00 „
3. Bei einer Helligkeit, in welcher etiolirte Keimlinge von Erbsen in $1^1/_2$ Stunden ergrünen, nach . . . . 312·00 „ [1]

Hinter einer 2 Cm. dicken Schichte von doppeltchromsaurem Kali, welche Roth, Orange, Gelb und etwas Grün durchliess, begann die Verfärbung derselben Rohchlorophylllösung

1. nach 0·17 Stunden.
2. „ 4·50 „
3. „ 120·00 „

[1] Der Alkohol zeigte eine Spur saurer Reaction, so dass selbst diese Zahl zu klein sein dürfte.

Aus den angeführten Beobachtungen folgt, dass die Chlorophyllzersetzung bei grösseren Helligkeiten beginnt, als die Entstehung des Chlorophylls, dass selbst im hellen Tageslichte die Zerlegung des Chlorophylls noch eine sehr langsame ist, aber mit der weiteren Steigerung der Helligkeit die Geschwindigkeit der Chlorophyllzersetzung rasch zunimmt.

Ich erinnere bei dieser Gelegenheit nochmals an den Sachsschen Versuch der Verfärbung von Chlorophylllösungen hinter Chlorophylllösungen. Nach den Auseinandersetzungen über die Beschleunigung der Chlorophyllzersetzung durch gesteigerte Helligkeiten, ist wohl nicht zweifelhaft, dass die oben mitgetheilte Verlangsamung der Verfärbung eines in einer Chlorophylllösung sich befindenden Chlorophyllextractes der völlig gleichen Beschaffenheit, hauptsächlich auf Kosten der verminderten Helligkeit, welcher der innere Auszug des Blattgrüns ausgesetzt ist, zu stellen ist.

Ich habe vergleichende Versuche über Chlorophyllzerstörung und Kohlensäureassimilation bei verschiedenen Helligkeiten, sowohl im farbigen als im weissen Lichte angestellt und kam zu dem Resultate, dass nur bei jenen Helligkeiten, bei welchen eine Zerstörung des Chlorophylls deutlich wahrnehmbar ist, auch eine Kohlensäurezerlegung sich constatiren lässt; nämlich im Sonnenlichte, bei Halbsonne und im hellen diffusen Tageslichte. Wie im letzteren die Zerstörung des Chlorophylls nur eine langsame ist, so ist auch die Sauerstoffbildung in diesem Lichte eine nur geringe. Im Halbschatten, in welchem die Chlorophyllzerlegung eine so langsame ist, dass man dieselbe erst nach Tagen und Wochen constatiren kann, lässt sich eine Kohlensäurezerlegung nicht feststellen; sie ist entweder gar nicht vorhanden oder nur sehr unerheblich.

Nicht nur im Sonnenlichte, sondern auch im hellen, diffusen Lichte constatirte ich Kohlensäurezerlegung, und zwar nicht nur im weissen diffusen Lichte, sondern auch im zerstreuten Lichte, welches durch eine Lösung von doppeltchromsaurem Kali hindurchging, nicht aber in einem Lichte, welches Äscorceïn oder schwefelsaures Kupferoxydammoniak zu passiren hatte.

Nach meinen Beobachtungen halte ich es für sehr wahrscheinlich, dass die Helligkeiten, bei welchen die Chlorophyllzerstörung beginnt, dieselben sind, wie diejenigen, bei welchen die Kohlensäurezersetzung anhebt. Gewiss ist aber, dass jene Lichtintensitäten, welche eine deutliche Kohlensäurezersetzung einleiten, mit jenen zusammenfallen, bei welchen die Chlorophyllzerlegung eine augenfällige ist.

d) Verhalten von Chlorophylllösungen im Dunkeln und bei Abschluss von Luft.

Schon in der Einleitung wurde der Stand unserer Kenntnisse hierüber in Kürze dargelegt. Die Behauptung Timirjaseff's, dass die Entfärbung des in Alkohol gelösten Chlorophylls im Lichte auf einer Reduction dieses Körpers beruhe, muss ich, wie dies bereits Gerland that, als unrichtig erklären. Denn niemals ist es mir gelungen, bei der Verfärbung des Chlorophylls im Lichte den von Timirjaseff angeblich bemerkten Aldehydgeruch wahrzunehmen, mochte Sauerstoff Zutritt haben oder nicht. Es ist bei der im Lichte erfolgenden Verfärbung alkoholischer Chlorophyllextracte nicht nur keine Oxydation des Alkohols auf Kosten des im Chlorophyll gebundenen Sauerstoffes zu erweisen; es findet im Gegentheile eine Oxydation des Chlorophylls statt.

Die Beobachtungen Jodin's[1], dass bei der Chlorophyllzerstörung im Lichte Sauerstoff absorbirt und sogar etwas Kohlensäure gebildet wird, kann ich ebenso bestätigen, wie die Angaben Gerland's[2] und N. J. C. Müllers,[3] denen zufolge eine durch Auskochen sauerstofffrei gemachte alkoholische Chlorophylllösung (Rohchlorophyllextract) bei Ausschluss von Sauerstoff im Lichte sich nicht verändert.

---

[1] Compt. rend. T. 59, p. 859.
[2] S. oben Einleitung p. 334.
[3] Pringsheim's Jahrb. f. wiss. Bot. VII. p. 200. ff.

Hingegen muss ich der Angabe Gerland's widersprechen, nach welcher blos im Anfange der Zersetzung des Chlorophylls Sauerstoff absorbirt werde, nämlich nur so lange, bis das Chlorophyll in „modificirtes Chlorophyll" übergegangen ist (welches eine bräunlichgrüne Farbe besitzt und zwischen den Fraunhofer'schen Linien *b* und *F* einen hellen, im normalen Chlorophyllspectrum nicht erscheinenden Streifen zeigt); die weitere „Verfärbung" des Chlorophylls wäre nach Gerland vom frei zutretenden Sauerstoff unabhängig, und werde blos durch das Licht bedingt.

Gerland findet, dass, wenn eine frisch bereitete Chlorophylllösung (Rohchlorophyllextract) mit sauerstoffreicher Luft über Quecksilber abgesperrt dem Lichte ausgesetzt wird, anfänglich eine Absorption des Gases eintritt, bis das Chlorophyll „modificirt" worden ist, und dass die „Verfärbung" eintritt, ohne dass eine weitere Absorption des Gases zu bemerken wäre.

Gegen die Richtigkeit dieser Beobachtung habe ich nichts einzuwenden, wohl aber gegen deren Interpretation. Bekanntlich absorbirt Alkohol beträchtliche Mengen, nämlich bis 25 Volum-Procente Sauerstoff. Bei der „Verfärbung" des Chlorophylls kann mithin auch jener Sauerstoff thätig sein, welcher in der alkoholischen Chlorophylllösung suspendirt enthalten war. Auch ist nicht zu vergessen, dass Quecksilber den Zutritt des Sauerstoffes nicht absolut hintanhält, wie Williamson und Russel[1] darlegten. Der Versuch Gerland's ist mithin nicht beweisend. Wohl aber kann ich einige Thatsachen mittheilen, welche auf das Bestimmteste zeigen, dass der ganze Process der Chlorophyllzerstörung im Lichte ein Oxydationsprocess ist.

Wenn man alkoholische Lösungen von Rohchlorophyll in jedem beliebigen Stadium der Zersetzung (halbmodificirt, modificirt, halbverfärbt) durch Auskochen sauerstofffrei macht und in Glasröhren verschlossen, dem Sonnenlichte aussetzt, so steht der Process der Zerlegung sogleich still; es tritt keine weitere Veränderung im optischen Charakter der Flüssigkeit ein. Wenn man den Versuch mit Quecksilberabschluss vornimmt, so scheint es anfänglich, als würde die Verfärbung im Sonnenlichte gänzlich

[1] Journal of the chemical society, 1864, p. 238.

aufgehört haben, aber nach einigen Wochen ist doch eine Veränderung der Lösung bemerkbar, die auf Kosten jener kleinen Sauerstoffmengen zu stellen ist, die durch den Quecksilberverschluss zur Chlorophylllösung gelangten.

Ich habe mich durch zahlreiche Versuche überzeugt, dass die beiden farbigen Bestandtheile des Rohchlorophylls, nämlich das Chlorophyll und Xanthophyll, bei Lichtzutritt gegen Sauerstoff das gleiche Verhalten zeigen. Wenn nämlich eine Lösung von Chlorophyll in Benzol, Toluol oder einem anderen Lösungsmittel, nachdem sie sauerstofffrei gemacht wurde, von der Luft abgesperrt wird, so verfärbt sie sich selbst im Sonnenlichte nicht. Genau so verhält sich gelöstes Xanthophyll.

Nach dieser Mittheilung kehre ich nochmals zu dem Gerland'schen Versuche zurück. Sogenanntes modificirtes Chlorophyll, welches nach Gerland ohne Sauerstoffzutritt im Lichte sich verfärben soll, ja selbst ein bereits im Verfärben begriffenes Chlorophyll (Rohchlorophyll) enthält noch Xanthophyll, wie man sich durch Ausschütteln der Lösung mit Benzol überzeugen kann. Da nun, wie sich leicht wiederholen lässt, eine Xanthophylllösung im Lichte nur bei Sauerstoffzutritt zersetzt (entfärbt) wird, ein Process, der freilich viel langsamer als beim Chlorophyll verläuft[1], so ist wohl ersichtlich, dass ein „modificirtes Chlorophyll“ ohne Sauerstoff sich nicht zersetzen (entfärben) kann.

Sowohl das Chlorophyll als das Xanthophyll ist im Dunkeln, selbst bei Zutritt von Sauerstoff, unveränderlich; ebenso bei Ausschluss von Sauerstoff dem Lichte ausgesetzt. Im Lichte zersetzen sich beide Körper, aber nur dann und nur so lange, als freier Sauerstoff vorhanden ist. Die Entfärbung des Chlorophylls im Lichte ist von Anfang bis Ende ein Oxydationsprocess, und nicht, wie Gerland behauptete, anfänglich ein Oxydations- und später ein durch das Sonnenlicht bedingter molecularer Umlagerungsvorgang.

---

[1] Vgl. oben p. 353.

Die Wirkung des Lichtes auf das Chlorophyll ist nicht einfach so aufzufassen, wie die durch blosse chemische Arbeit des Lichtes bedingte Zerlegung der Silbersalze. Vielmehr ist der Vorgang der Chlorophyllzersetzung im Lichte dem Verhalten des besonnten Chlorknallgases zu vergleichen. Hier wird das Chlor durch die Wirkung der Sonnenstrahlen in einen Zustand versetzt, in welchem es zerlegend auf das Wasser wirkt und sich mit dem Wasserstoff vereinigt. Bei der im Lichte erfolgenden Zerlegung des Chlorophylls wird letzterer Körper erst in einen Zustand versetzt, in welchem es erst durch gewisse Körper, z. B. durch gewöhnlichen freien Sauerstoff oxydirt wird. Das völlig gleiche gilt für das Xanthophyll.

Es ist eine naheliegende Frage, ob der Sauerstoff nicht auch in der Dunkelheit das Chlorophyll zu oxydiren vermöge, wenn das Licht durch erhöhte Temperaturen ersetzt wird. Wenn man alkoholische Rohchlorophylllösungen in der Dunkelheit durch einige Stunden auf 50—52° C. ermärmt, so findet man in der That eine Verfärbung eintreten; allein während dieser Zeit hat der Alkohol schon eine schwach saure Reaction angenommen, welche als die Ursache der Verfärbung genommen werden muss; denn wenn der Alkohol, welcher zur Darstellung des Rohchlorophyllextractes diente, ebenso lange und bei derselben Temperatur für sich im Wasserbade erwärmt wird, so zeigt er gleichfalls die saure Reaction. Chlorophylllösungen in Benzol kann man im Dunkeln viele Stunden auf 40—50° erhitzen, ohne dass eine Verfärbung bemerkbar wird. Wenn man ferner eine alkoholische Rohchlorophylllösung bei 8—12° C. der Sonne aussetzt und eine zweite Probe derselben Flüssigkeit gleichfalls der Insolation unterwirft, aber durch eine Weingeistflamme auf einer Temperatur von 55—60° C. erhält, so wird man in der Regel finden, dass die Verfärbung in beiden Lösungen gleichen Schritt hält. Manchmal verfärbt sich die künstlich erwärmte Flüssigkeit etwas früher, dann findet man aber stets, dass der Alkohol etwas sauer geworden ist. Diese Beobachtungen lassen annehmen, dass die Oxydation des Chlorophylls im Lichte durch die Temperatur, selbst innerhalb weiter Grenzen nicht oder doch nicht merklich beeinflusst wird.

II. Verhalten des festen Chlorophylls im Lichte und im Dunkeln.

Da das Chlorophyll in der lebenden Zelle zweifellos in Form einer Lösung auftritt, welche das Protoplasma eines Chlorophyllkorns, besonders in seiner äusseren Partie, tingirt, so hat das Verhalten von Chlorophylllösungen zum Lichte ein grösseres physiologisches Interesse als das des festen Blattgrün. Dennoch dürfte die Vervollständigung der Charakteristik dieses merkwürdigen Körpers nach der genannten Richtung nicht ganz ohne Interesse sein.

Dass auch festes Chlorophyll vom Lichte zersetzt wird, ist schon länger bekannt. Sachs[1] führt beispielsweise an, dass ein mit (alkoholischer) Chlorophylllösung gefärbtes reines Filtrirpapier vom Lichte im trockenen Zustande entfärbt wird. Auch Gerland[2] hat die Verfärbung des festen Chlorophylls im Lichte beobachtet.

Selbst im Sonnenlichte lässt die vollkommene Zerstörung des festen Chlorophylls im Lichte sehr lange auf sich warten. Festes Rohchlorophyll, durch Eindampfen einer alkoholischen Lösung in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade erhalten, verfärbt sich, der Mittagssonne ausgesetzt, erst nach einigen Wochen, selbst wenn der Chlorophyllüberzug blos papierdünn ist. Durch Chlorophyll gefärbtes Filtrirpapier wird nach mehreren Stunden in der Sonne weiss; zweifellos ist es die ausserordentliche Feinheit der Vertheilung des Chlorophylls, welche ein rasches Zerstören des grünen Farbstoffes zur Folge hat. Dass das Chlorophyll eher zerstört wird als das Xanthophyll, geht daraus hervor, dass ein festes Rohchlorophyllextract im Sonnenlichte eine gelbe Farbe annimmt, und nach längerer Zeit erst dieser gelbe Rückstand entfärbt wird; ferner dass festes isolirtes Chlorophyll, wie es durch Eindampfen einer Benzollösung erhalten werden kann, sich rascher als festes Xanthophyll entfärbt. Die Entfärbung des Xanthophylls ist niemals eine vollständige; wahr-

[1] Experimentalphysiologie p. 13.

[2] l. c. p. 602.

scheinlich bleiben harzige oder fette Körper, die selbst nicht ganz farblos sind, im Rückstande.

Die Verfärbung von festem Chlorophyll geht relativ am raschesten im Lichte mittlerer Brechbarkeit vor sich, also im gelben und beiderseits benachbarten. Im rothen, blauen und violetten Lichte beginnt die Verfärbung, selbst bei Einwirkung von Sonnenlicht, ausserordentlich spät. Im Dunkeln verändert sich festes Chlorophyll ebensowenig als festes Xanthophyll.

Selbst in dünner, kaum messbarer Schichte scheint das feste Chlorophyll sich im Lichte doch später als eine mehrere Mm. dicke Schichte von noch so concentrirter Lösung von Chlorophyll zu zersetzen.

III. Das Verhalten der Chlorophyllkörner im Lichte und im Dunkeln.

Über das Verhalten von Chlorophyllkörnern im Lichte liegt meines Wissens blos eine Beobachtung von Gerland vor. Er sagt:[1] „Festes Chlorophyll aus alkoholischer oder ätherischer Lösung, auf Papier niedergeschlagen, verblasst sehr rasch und vollständig im Sonnenlichte[2], langsam im Tageslichte. Als nach Entfernung der Oberhaut etwas von der Blattsubstanz eines Blattes von Sambucus nigra unter das Mikroskop gelegt, dann, während so viel wie möglich dafür gesorgt wurde, das es feucht blieb, dem Sonnenlichte ausgesetzt wurde, wurden die Chlorophyllkörnchen farblos, an den dünneren Stellen am Rande des Präparates zuerst".

Wie lange die Insolation dauerte, ist nicht angegeben. Doch lässt sich nach dem ersten Satze des Citates vermuthen, dass das Farbloswerden der Chlorophyllkörner rasch, etwa nach einigen Stunden eingetreten sei.

Nach zahlreichen Beobachtungen, die ich an Pflanzen aus den verschiedensten Abtheilungen des Gewächsreiches (Blätter von *Pinus*, *Dracaena*, *Cestrum* u. v. a.) anstellte, zu urtheilen, geht die Zerstörung des Farbstoffes bei ausgebildeten, d. i.

---

[1] l. c. p. 592.

[2] Vgl. oben p. 370.

intensiv grün gefärbten Chlorophyllkörnern sehr langsam vor sich. Ich musste dünne Schnitte durch die chlorophyllführenden Gewebe dieser Pflanzen, Wochen hindurch, der Einwirkung des Sonnenlichtes aussetzen, bis ich eine Entfärbung bemerken konnte. Meist halten sich die im Wasser liegenden Chlorophyllkörner einige Tage hindurch völlig grün; später tritt eine Verfärbung derselben ein; sie nehmen, so wie eine Lösung von Rohchlorophyll im Lichte zuerst eine olivengrüne, später bräunliche oder gelbliche Farbe an und werden schliesslich farblos.

Anders verhalten sich jedoch unentwickelte, d. i. halbergrünte Chlorophyllkörner. Wenn man das chlorophyllführende Gewebe etiolirter Erbsen-, Gersten-, Leinpflänzchen, nachdem sie einige Stunden im Halbdunkel standen und eben nur merklich ergrünten, in Wasser liegend dem Sonnenlichte aussetzt, so tritt eine Zerstörung des Chlorophylls schon nach einigen Stunden ein. Die Körner werden gelblich oder bräunlich und später farblos.

Das Chlorophyll tritt in den Körnern zweifellos in keiner andern als der gelösten Form auf; in halb ausgebildeten Chlorophyllkörnern ist gewissermassen die Chlorophylllösung eine verdünnte, in völlig ausgebildeten aber eine concentrirte. In der That verhält sich das Chlorophyll unausgebildeter (halb ergrünter) Körner so wie eine verdünnte, das völlig entwickelter (sattgrüner) so wie eine concentrirte Chlorophylllösung. Oben [1] ist ja gezeigt worden, wie rasch die Geschwindigkeit der Chlorophyllzersetzung bei Gegenwart von Licht und Sauerstoff mit der Concentration der Lösung abnimmt.

Da Gerland zweifellos mit völlig ausgebildeten Chlorophyllkörnern zu thun hatte, so beruht die Deutung seiner oben mitgetheilten Beobachtung wohl auf einem Irrthum. Bei der Durchführung meiner diesbezüglichen Versuche — im Januar und Februar — hatte ich frische Blätter von *Sambucus nigra* nicht zur Hand und konnte desshalb Gerland's Beobachtung nicht wiederholen. Allein an vielen anderen Pflanzen beobachtete ich ein rasches Verblassen von Chlorophyllkörnern beim Liegen im Wasser, das aber ebensowohl im Lichte als im Dunkeln vor sich ging. Auf dieses bei vielen Pflanzen zu beobachtende, unter

---

[1] p. 352.

Aufquellen der Chlorophyllkörner eintretende Verblassen der letzteren beim Liegen der betreffenden Gewebe im Wasser hat bereits vor längerer Zeit H. v. Mohl aufmerksam gemacht.[1] Vielleicht hat Gerland dieses Verblassen der Chlorophyllkörner beim Aufquellen im Wasser vor sich gehabt.

Die Beobachtung, dass die Chlorophyllkörner bei Lichteinwirkung vor dem Verblassen eine bräunliche oder gelbliche Farbe annehmen, legt den Gedanken nahe, dass das Chlorophyll derselben rascher als das Xanthophyll zersetzt wird, ähnlich so wie dies an dem Lichte und der Luft ausgesetzten Rohchlorophylllösungen der Fall ist. Wenn man grüne Pflanzentheile in dünnen Schnitten im Wasser vertheilt, durch eine oder mehrere Wochen dem Sonnenlichte aussetzt, aber durch Erneuerung des Wassers dafür Sorge trägt, dass die Gewebe nicht durch Fäulniss zerstört werden und hierauf ein alkoholisches Extract bereitet, so zeigt sich selbes in der That sehr reich an Xanthophyll und enthält, wie die Ausschüttlung dieses Auszuges mit Benzol oder Toluol lehrt, kein oder nur wenig Chlorophyll.

Aus diesen Beobachtungen geht hervor, dass die Farbstoffe der Chlorophyllkörner im Lichte zerstört werden; das Chlorophyll geht hiebei früher als das Xanthophyll zu Grunde. Halbergrünte Chlorophyllkörner verlieren ihre Farbstoffe im Lichte viel rascher als völlig ausgebildete, nämlich sattgrün gefärbte.

Es sei erlaubt, an dieser Stelle daran zu erinnern, dass die Geschwindigkeit der Chlorophyllzerlegung in Lösungen nicht nur von der Concentration der Lösung, sondern auch von der Art des Lösungsmittels abhängt. Da völlig entwickelte Chlorophyllkörner, dem Sonnenlichte ausgesetzt, nur sehr langsam den grünen Farbstoff verlieren, so ist nicht nur anzunehmen, dass die Lösung des Chlorophylls solcher Körner eine concentrirte sei; es muss auch angenommen werden, dass das Lösungsmitttel ein solches ist, in welchem die Zerstörung des Chlorophylls im Lichte nur sehr langsam vor sich geht. Vielleicht ist das Lösungsmittel ein

---

[1] Über den Bau des Chlorophylls. Bot. Zeit. 1855, p. 109 ffd.

fettes Öl. Wäre dies richtig, so müsste das Xanthophyll in gesonderter Lösung dem Chlorophyllkorn einverleibt sein.

Ich gehe nun zur Betrachtung des Verhaltens der Chlorophyllkörner im Dunkeln über.

Durch die Untersuchung von Gries[1] und Sachs[2] wissen wir, dass die Chlorophyllkörner an in's Dunkle gestellten Pflanzen ihre Stärkeeinschlüsse verlieren, klein werden, ihre Farbe verlieren, nachdem sie früher ein fahles Ansehen angenommen haben. Pflanzen, deren Chlorophyllkörner derartige Veränderungen erleiden, verbleichen im Finstern.

Es ist schon von Sachs darauf hingewiesen worden, dass es Pflanzen gibt, welche im Dunkeln durch lange Zeit, selbst Monate hindurch, ihre grüne Farbe behalten, z. B. Selaginellen, Cactusstämme, die Wedel mehrerer Farne. Die Zahl dieser Beispiele ist später von Cohn[3] vermehrt worden.

Es gibt also grüne Pflanzen, welche im Dunkeln erbleichen, und andere, welche selbst in der Finsterniss ihre grüne Farbe durch lange Zeit behalten.

Ich kann Sachs nur beistimmen, wenn er sagt, dass Pflanzen mit raschem Wachsthume und rascher Assimilation das Verbleichen im Dunkeln besonders deutlich zeigen, namentlich bei höherer Temperatur. Alle keimenden, im Ergrünen begriffenen Pflanzen verbleichen im Dunkeln bei höherer Temperatur, etwa zwischen 12—25° C., während alle durch tiefes Grün ausgezeichneten nicht sehr saftreichen Pflanzen selbst bei dieser Temperatur durch lange Zeit ihre Farbe behalten.

Ich fand beispielsweise, dass halbergrünte Leguminosen (Erbsen, Bohnen, Linsen) und Gramineen (Gerste, Weizen, Hafer) im Dunkeln bei einer Temperatur von 12—25° C. in einigen Tagen verblichen waren, ebenso halbergrünte Fichtenzweige. Bei einer Temperatur von 8—10° C. bemerkte ich an den genannten Pflanzen, ferner bei zahlreichen andern Monocotylen, Dicotylen und Gymnospermen keine Änderung der Farbe. Es hielt sich z. B. *Hartwegia comosa* bei 8—10° C. im Dunkeln

---

[1] Ann. des sc. nat. 1857, B. VII, p. 20, ff.

[2] Bot. Zeit. 1864, p. 289 ff.

[3] Licht und Leben, Berlin 1869, p. 31.

grün, während sie bei einer Temperatur von 12—15° C. in einigen Tagen schon ein Verblassen der Blätter erkennen liess. Völlig ergrünte Zweige oder ganze Pflanzen von Fichten, Tannen, Föhren, *Thuya, Evonymus japonicus, Casuarina, Mahonia, Dracaena* u. v. a. blieben durch Monate, selbst bei einer Temperatur bis 25° C., völlig grün, und zwar in einem Raum, in welchem die frisch gebildeten Triebe dieser Pflanzen (z. B. von *Evonymus japonicus*, welche eine Länge von 20 Cm. erreichten) vergeilten.

Nach den Beobachtungen, welche oben über das Verhalten des Chlorophylls im Dunkeln mitgetheilt wurden, kann es nicht zweifelhaft sein, dass die Verfärbung des Chlorophylls der im Dunkeln verbleichenden Pflanzen durch den Sauerstoff der atmosphärischen Luft direct nicht hervorgebracht werden kann, sondern dass secundäre, in den chlorophyllführenden Geweben stattfindende chemische Processe die Zerstörung des Farbstoffes bedingen müssen.

Ich habe mich durch vergleichende Untersuchungen überzeugt, dass diese chemische Veränderung, welche die Zerlegung des Chlorophylls nach sich zieht, nichts anderes ist, als eine reichliche Bildung organischer Säuren. Bestimmt man den Säuregehalt normaler grüner und solcher Blätter, welche im Finstern etiolirten, so findet man ausnahmslos, dass die letzteren weitaus mehr Säure enthalten. Die Menge der gebildeten organischen Säure ist manchmal so gross, dass, während die unveränderten Blätter im zerquetschten Zustande kaum merklich die Farbe eines blauen Lackmuspapiers ändern, die vergeilten Blätter im zerdrückten Zustande eine starke Röthung des Reagenspapieres hervorrufen.

Die im Finstern vergeilten Blätter vieler monocotyler Gewächse bilden so viel organische Säuren, dass deren Mesophyll hiedurch in seine Elementarbestandtheile zerlegt wird. Dieselbe Zerlegung des Mesophylls in seine Zellen kann man auch dadurch hervorrufen, dass man das Gewebe frischer Blätter dieser Pflanzen in Lösungen organischer Säure macerirt. Dass das Chlorophyll durch organische Säuren rasch zerstört wird, selbst wenn letztere nur in kleinen Mengen vorhanden sind, ist bekannt.[1]

[1] S. Kraus l. c. p. 68, ffd.

Aus diesen Beobachtungen folgt, dass das Verbleichen grüner Pflanzen im Dunkeln auf einer Zerstörung des Chlorophylls durch organische Säuren beruht, welche letztere in derartigen Pflanzen sich im Finstern in reichlicher Menge bilden.

Unterbleibt diese Bildung organischer Säure bei im Dunkeln aufbewahrten Pflanzen, so bleiben letztere grün.

Sattgrün gefärbte, saftarme Pflanzen scheinen sich durchwegs im Dunkeln grün zu erhalten. Auch manche saftreiche Gewächse zeigen im Finstern ein gleiches Verhalten.

IV. Entstehung des Chlorophylls im Lichte.

Ich beschränke mich in diesem Abschnitte darauf, die Beziehungen der leuchtenden Strahlen des Lichtes zur Entstehung des Chlorophylls zu erörtern, namentlich die bis jetzt nicht endgiltig gelöste Frage des Ergrünens monocotyler und dicotyler Pflanzen im Lichte verschiedener Helligkeit zu beantworten.

Die Abhängigkeit der Chlorophyllbildung von der Lichtfarbe ist nicht so leicht darzuthun, als die zwischen Chlorophyllzerstörung und Lichtfarbe, da bei der Bildung des grünen Farbstoffes im Chlorophyllkorn, von bestimmter Helligkeit angefangen, ein Theil des entstehenden Chlorophylls auch zerlegt wird.

Wenn man im Schatten einer Wand eines nur durch diffuses Licht beleuchteten Zimmers, in welchem sich gesättigte Chlorophylllösungen durch Monate hindurch nicht ändern, aber etiolirte Keimlinge von Kresse, Erbsen, Hafer, Lein in 1½—3 Stunden deutlich ergrünen, hinter gleich durchsichtige aber verschiedenfarbige Flüssigkeiten (nämlich durch oxalsauren Kalk schwach getrübtes Wasser, Lösungen von doppeltchromsaurem Kali, von Rohchlorophyll in Äther, von Äscorceïn und schwefelsaurem Kupferoxydammoniak) etiolirte Keimlinge zum Ergrünen bringt; so wird man finden, dass das Ergrünen in folgender Reihenfolge eintrittt: W, G, Gr, R, Bl.[1] Man sieht also, dass hier,

[1] Über diese Bezeichnungen s. oben p. 355.

wo die Zerstörung des Chlorophylls ausgeschlossen ist, indem bei dieser geringen Helligkeit innerhalb der Versuchszeit selbst verdünnte Chlorophylllösungen sich nicht verändern, die Geschwindigkeit des Ergrünens im gelben und beiderseits benachbarten Lichte ihr Maximum erreicht.

Im diffusen Lichte bekommt man, wie auch schon Sachs[1] gefunden hat, in der Regel nicht so präcise Resultate. Bei manchen Pflanzen, z. B. bei etiolirten Keimlingen von *Linum usitatissimum*, wollte es mir gar nicht gelingen, in gleich hellem, verschiedenfarbigem Lichte ein ungleichzeitiges Ergrünen hervorzurufen. Auch etiolirte Hanfkeimlinge verhielten sich ähnlich. Hingegen ergrünten Erbsen und Klee im gelben (diffusen) Lichte meist etwas rascher als im blauen.

Bedenkt man, dass im diffusen Tageslichte Chlorophylllösungen, besonders verdünnte, sich in einigen Stunden schon deutlich verfärben, so bieten die angeführten Versuche nichts befremdliches dar. Es wird eben innerhalb der Versuchszeit ein Theil des gebildeten Chlorophylls zerstört. Der zurückbleibende Rest des Chlorophylls beträgt unter diesen Beleuchtungsverhältnissen in allen Versuchen gleichviel oder nahezu gleichviel, und es scheint eben nur, dass in W, G, Gr. u. s. w. gleichviel Chlorophyll gebildet wurde, während in der That in W und G viel mehr als in Bl entstanden ist.

Die Richtigkeit dieses Sachverhaltes tritt noch deutlicher hervor, wenn die hinter Wasser und gefärbten Flüssigkeiten zum Ergrünen hingestellten etiolirten Keimlinge dem Sonnenlichte ausgesetzt werden. Nunmehr findet man, dass im blauen Lichte (d. h. hinter schwefelsaurem Kupferoxydammoniak) das Ergrünen früher als im rothen, grünen, gelben und weissen Lichte stattfindet.

Etiolirte Kleekeimlinge begannen zu ergrünen im Sonnenlichte bei 22—24° C.:

in W	nach 9	Stunden
„ G	„ 6·5	„
„ Gr	„ 5	„

[1] Vgl. oben p. 332.

in R	nach 4·4	Stunden
„ Bl	„ 2	„

Im diffusen Lichte erfolgte bei 14—16° C. der Beginn des Ergrünens dieser Pflänzchen.

in W	nach 3½	Stunden
„ G	„ 3½	„
„ Gr	„ 4	„
„ R	„ 4½	„
„ Bl	„ 5	„

Erwärmung der dem diffusen Lichte ausgesetzten Keimlinge auf 22—24° C. beschleunigte nicht merklich das Ergrünen.

Versuche mit etiolirten Erbsenkeimlingen.

Beginn des Ergrünens.

	α) im Sonnenlichte. Temp. 22—24° C.	β) im diffusen Lichte. Temp. 15—17° C.	γ) im Halbschatten. Temp. 15—18° C.
W	nach 4⅓ Stunden	nach 3 Stunden	nach 4 Stunden
G	„ 3 „	„ 3¼ „	„ 4¼ „
Gr	„ 3 „	„ 3 „	„ 4½ „
R	„ 3½ „	„ 3¼ „	„ 4¾ „
Bl	„ 2 „	„ 3 „	„ 5½ „

Versuche mit etiolirten Keimlingen von Gerste.

Beginn des Ergrünens.

	α) im Sonnenlichte. Temp. 22—23° C.	β) im diffusen Lichte. Temp. 22—24° C.	γ) im Halbschatten. Temp. 21—23° C.
W	nach 3 Stund.	nach 3½ Stund.	nach 3½ Stund.
G	„ 2½ „	„ 4 „	„ 4¾ „
Bl	„ 1 „	„ 4¾ „	„ 6 „

Ich habe an fünfzig Versuchsreihen ausgeführt mit etiolirten Keimlingen von *Lepidium sativum*, *Trifolium pratense*, *Pisum sativum*, *Triticum vulgare*, *Cannabis sativa*, *Linum usitatissimum*, *Acer campestre*, mit etiolirten Pflanzen von *Triticum repens*, *Aegopodium podagraria* u. m. a., die alle zu dem gleichen Resultate führten, nämlich:

1. dass bei einer Helligkeit, welche Chlorophylllösungen innerhalb einiger Stunden nicht zu verfärben im Stande ist, das

Ergrünen etiolirter Pflanzen in schwächer brechbarem Lichte rascher als in stärker brechbarem Lichte erfolgte;

2. dass im diffusen Lichte, in welchem sich Chlorophyll-lösungen innerhalb einiger Stunden schon merklich verfärben, sich meist nur unerhebliche Unterschiede in der Geschwindigkeit des Ergrünens von verschieden brechbarem Lichte ausgesetzten etiolirten Pflanzen erkennen lassen; endlich

3. dass vergeilte Pflanzen in sehr hellem Lichte der stärker brechenden Hälfte des Spectrums rascher als in gleich hellem Lichte der schwächer brechenden Hälfte des Spectrums ergrünen.

Diese Thatsachen lassen eine sehr einfache und naturgemässe Erklärung zu. Im Halbschatten wird kein Chlorophyll zerstört, alles gebildete Chlorophyll tritt in Erscheinung. Da nun im gelben, orangen und grünen Lichte das Chlorophyll rascher als im blauen, violetten und rothen gebildet wird, so muss in diesem Lichte das Ergrünen länger auf sich warten lassen als in jenem. Da ferner, wie oben (p. 31) gezeigt wurde, im hellen gelben, orangen und grünen Lichte Chlorophyll reichlich, im hellen blauen, violetten und rothen Lichte aber nur spärlich zerlegt (verfärbt) wird, so muss in diesen Lichtarten von dem gebildeten Chlorophyll viel erhalten bleiben, in jenen viel zerstört werden. Hieraus wird deutlich, dass beim Ergrünen im diffusen und im Sonnenlichte eigentlich nur ein Rest von Chlorophyll in Erscheinung tritt, nämlich die Differenz zwischen dem unter den gegebenen Verhältnissen gebildeten und zerstörten Blattgrün, welche bei grosser chemischer Leistung des Lichtes (im hellen gelben Lichte) sehr klein und bei geringer (im hellen blauen Lichte) sehr gross ausfallen kann.

Nunmehr wird aber auch eine Reihe von Erscheinungen erklärlich, über deren Zustandekommen man bis jetzt keine genügende Auskunft zu geben im Stande war, nämlich das intensive Ergrünen vieler Pflanzen bei mittlerer Helligkeit, das Bleichwerden mancher sattgrünen Pflanzen im hellen Sonnenlichte, das langsame Ergrünen mancher Pflanzen (z. B. junger Fichtentriebe) in der Sonne und einige andere auf dieselben Ursachen zurückführende Phänomene.

Guillemin[1] führt an, dass Blätter etiolirter Pflanzen im diffusen Tageslichte rascher als im Sonnenlichte ergrünen.

Sachs[2] theilt mit, dass, wenn ein dünnes Bleiband um ein etiolirtes Blatt so dicht gelegt wird, dass Licht zu der bedeckten Stelle nicht gelangen kann, hier kein Ergrünen eintritt; wenn hingegen das Bleiband nur locker anliegt, so dass noch hinreichend viel Licht unter dasselbe gelangen kann, so wird die von dem Bleiband beschattete Stelle eher grün, als der unbedeckte von den Sonnenstrahlen getroffene Theil des Blattes.

Sachs erklärt das raschere Ergrünen des durch das Bleiband beschatteten Blatttheils durch die locale grössere Erwärmung.

Famintzin[3] beschäftigte sich mit derselben Erscheinung, findet aber, dass nicht erhöhte Temperatur das Ergrünen beschleunigt, sondern dass das Licht mittlerer Helligkeit das Ergrünen mehr begünstigt als helles Sonnenlicht. L. c. p. 100 heisst es: „Indem nämlich das raschere Ergrünen der beschatteten Pflänzchen dem gemässigten Lichte zugeschrieben werden muss, so ist damit auch bei den Phanerogamen eine Lebensfunction nachgewiesen, welche am stärksten durch das Licht mittlerer Intensität hervorgerufen wird.“ Dies ist natürlich keine Erklärung der Erscheinung.

Sachs[4] sagt: „Noch unerklärt ist die von mir aufgefundene Thatsache, dass grüne Blätter, besonders solche von zarterer Structur, bei starkem Sonnenlichte eine hellere Färbung annehmen, um im Schatten nach kurzer Zeit dunkelgrün zu werden.“

Alle diese Erscheinungen lassen nach den vorhergegangenen Auseinandersetzungen über die Entstehung und Zerstörung des Chlorophylls in verschieden hellem Lichte keine andere Erklärung als die zu, dass bei grossen Helligkeiten ein Theil des gebildeten Chlorophylls zerstört wird, während bei mittleren Helligkeiten fast alles, bei geringen Helligkeiten geradezu alles gebildete Chlorophyll erhalten bleibt. Würde die chlorophyllzerstörende

---

[1] Ann. des scienc. nat. Bot. VII, p. 154 ff.
[2] Experimentalphysik p. 11.
[3] Mélanges biologiques VI, p. 94 ff.
[4] l. c. p, 15.

Kraft mit der Zunahme der Helligkeit in demselben Verhältnisse wachsen als die chlorophyllerzeugende, so müsste die Menge des producirten Chlorophylls bei zunehmender Helligkeit constant wachsen, und zwar von jener Lichtintensität angefangen, bei welcher gleichzeitig Chlorophyll gebildet und zerstört wird. Dies ist nicht der Fall. Die chlorophyllzerstörende Kraft des Chlorophylls muss in stärkerer Progression mit dem Wachsen der Helligkeit zunehmen, als die chlorophyllerzeugende Kraft, da ja bei sehr hohen Lichtintensitäten das Ergrünen verlangsamt, ja unter Umständen völlig hintangehalten wird.[1] Dass mit der Lichtintensität die chlorophyllzerlegende Kraft rapid zunimmt, ist oben experimentell gezeigt worden.[2]

Schliesslich möchte ich noch näher zu erklären versuchen, warum junge etiolirte Pflanzentheile bei starker Beleuchtung so schwer, unter Umständen gar nicht ergrünen, während intensiv grün gewordene Pflanzen im Sonnenlichte ihr sattes Grün nicht, oder nur im geringen Grade einbüssen. Wenn man etiolirte Erbsenkeimlinge in den heissen Sommermonaten der Morgensonne durch einige Stunden aussetzt, in der Zwischenzeit aber dunkel hält, so ergrünen sie meist schon nach zwei oder mehreren Tagen ganz lebhaft. Nimmt man den Versuch aber in der Mittagssonne vor, so bringt man diese Pflänzchen gar nicht zum Ergrünen, selbst wenn alle übrigen Entwicklungsbedingungen erfüllt sind. Dass völlig ausgebildete Erbsenpflanzen im hellen Sonnenlichte fast nicht blässer werden, ist hinlänglich bekannt.

Die Menge des Chlorophylls in den ergrünenden Chlorophyllkörnern ist anfänglich eine kleine, in den völlig ausgebildeten eine viel grössere; das offenbar aufgelöst vorhandene Chlorophyll befindet sich in ersteren in verdünnter, in letzteren in concentrirter

---

[1] S. den folgenden Absatz.

[2] p. 36 ffd. Während der Correctur dieser Abhandlung wurde ich durch Biedermann's Centralbl. f. Agriculturchemie mit Sorby's neuester Arbeit über die Farben der Pflanzen bekannt. Sorby erklärt das relativ schwache Ergrünen im intensiven Licht ebenfalls durch partielle Zerstörung des Chlorophylls. Wie es scheint, ist er jedoch auf einem anderen als dem von mir eingeschlagenen Wege zum gleichen Ziele gelangt. Sorby's Originalarbeit (Proceedings of the Royal Society, Vol. XXI, Nr. 146) konnte ich mir bis jetzt leider noch nicht verschaffen.

Lösung. Nun ist oben[1] gezeigt worden, dass mit der Verdünnung der Chlorophylllösung ihre Fähigkeit, durch Licht und Sauerstoff verfärbt zu werden, ausserordentlich wächst. Dieses Verhalten verschieden concentrirter Chlorophylllösungen gegen das Licht erklärt aber die oben genannten Erscheinungen in einfachster und, wie ich glaube, in unwiderleglicher Weise: mit der Zunahme der Menge des Chlorophylls in den Chlorophyllkörnern nimmt die Resistenz der letzteren gegen die Wirkung des Lichtes zu.

V. Ergebnisse.

Die wichtigsten Resultate der vorliegenden Experimentaluntersuchung lassen sich in folgende Sätze zusammenfassen:

1. Die am meisten leuchtenden Strahlen des Lichtes besitzen unter allen Antheilen des Sonnenspectrums nicht nur die höchste assimilatorische Kraft, wie durch die Untersuchungen Anderer bereits festgestellt wurde; sie sind es auch, welche das Ergrünen am raschesten bedingen und das Chlorophyll am kräftigsten zerstören.

2. Alle Theile des sichtbaren Sonnenspectrums haben die Fähigkeit, Chlorophyll zu bilden und zu zerstören, wie denselben, nach den Untersuchungen Anderer, auch die Fähigkeit zukommt, die Assimilation der Kohlensäure und des Wassers im Chlorophyllkorn zu bewerkstelligen.

3. Nicht alle chemischen Arbeiten im Chlorophyllkorn werden, wie bis jetzt angenommen wurde, vorzugsweise durch die schwächer brechende Hälfte des Spectrums vollzogen; wohl gilt dies für die Assimilation der Kohlensäure, für die Entstehung und Zerstörung (Oxydation) des Chlorophylls im Lichte; nicht aber für die Zerstörung des Xanthophylls im Lichte, welche vorzugsweise durch die Strahlen der stärker brechenden Hälfte

[1] p. 352.

des Spectrums, namentlich durch die sogenannten chemischen Strahlen hervorgebracht wird.

4. Die Helligkeit, bei welcher das Ergrünen beginnt, ist eine viel geringere als diejenige, bei welcher die Zerstörung des Chlorophylls im Lichte anhebt; die Helligkeiten für Chlorophyllzerstörung scheinen genau zusammenzufallen mit jenen Helligkeiten, bei welchen im Chlorophyllkorn Kohlensäure und Wasser assimilirt werden.

Da bei jenen Helligkeiten, bei welchen Kohlensäure und Wasser assimilirt werden, auch Chlorophyll zerstört wird, dieser Process im Lichte aber unter Sauerstoffabsorption stattfindet, ferner auch bei der Zerlegung des Chlorophylls im Lichte Kohlensäure gebildet wird; so wird offenbar die Menge der Kohlensäure, welche einer Pflanze zugeführt wird, durch die chemische Thätigkeit im Chlorophyllkorn vermehrt, hingegen die durch die Assimilation in Freiheit gesetzte Sauerstoffmenge in Folgen der Chlorophyllzerlegung verringert. Wenn nun in der That, was mir aus mehrfachen Gründen unwahrscheinlich vorkommt, die im Chlorophyllkorn sich bildenden Kohlenhydrate (z. B. die Granulose und Cellulose der Stärkekörner), wie von mancher Seite behauptet wird, nach der Gleichung

$$x\mathrm{CO_2} + y\mathrm{H_2O} = \mathrm{C}_x\mathrm{H}_{2y}\mathrm{O}_y + 2x\mathrm{O}$$

entstehen sollten, also durch unmittelbare Verbindung von Wasser mit Kohlenstoff unter Ausscheidung von Sauerstoff; so ist doch die Beweisführung eine irrthümliche, welche aus dem Verhältnisse zwischen der aufgenommenen Kohlensäure und dem abgegebenen Sauerstoff einen Schluss auf die Constitution der im Chlorophyllkorn gebildeten organischen Substanz ziehen will.[1]

5. Chlorophyll- und Xanthophylllösungen bleiben im Dunkeln, selbst bei Zutritt von gewöhnlichem (inactivem) Sauerstoff unverändert; dem Sonnenlichte ausgesetzt, entfärben sich beide und zwar um so rascher, je mehr Sauerstoff die Lösungs-

---

[1] Worauf ich schon in der Bot. Zeit. 1874, p. 119 aufmerksam machte.

mittel absorbiren. Sauerstofffrei gemachte Lösungen beider Körper, bei Luftabschluss dem Sonnenlichte ausgesetzt, verändern sich nicht. Es wurde im Widerspruche mit Timirjaseff und in theilweiser Uebereinstimmung mit Gerland und N. J. C. Müller gefunden, dass die im Lichte vor sich gehende Verfärbung des Chlorophylls (und Xanthophylls) ein Oxydationsprocess ist, welcher bei Gegenwart von inactivem Sauerstoff durch das Licht hervorgerufen wird.

In Lösungsmitteln, welche, wie z. B. Terpentinöl, den absorbirten Sauerstoff in Form von Ozon enthalten, wird das Chlorophyll auch im Finstern entfärbt.

6. Dass das Ergrünen etiolirter Pflanzen im Sonnenlichte langsamer als im diffusen erfolgt, ferner manche im diffusen Tageslichte erwachsene intensiv grüne Pflanzen bei sehr greller Beleuchtung blässer werden und erst bei mässiger Beleuchtung wieder ihre sattgrüne Färbung annehmen, ist lange bekannt. Diese Erscheinungen beruhen einfach darauf, dass bei hoher Lichtintensität mehr Chlorophyll zerstört als gebildet wird.

Schliesslich sei es mir erlaubt, meine Ansicht über die Rolle des Chlorophylls bei der Assimilation auszusprechen.

Wie gering auch die Menge der grünen Substanz eines Chlorophyllkornes sein mag, so muss dieselbe dennoch in einer Beziehung zur Assimilation der Kohlensäure und des Wassers stehen. Das Vorkommen des Chlorophylls in allen jenen Pflanzen und nur in solchen, welche Kohlensäure und Wasser zu assimiliren vermögen, spricht hierfür.

Ist das Chlorophyll schon ein Product der nur im Lichte vor sich gehenden Zerlegung der Kohlensäure und des Wassers? Da zur Entstehung des Chlorophylls Helligkeiten ausreichen, bei welchen eine Assimilation der Kohlensäure und des Wassers noch nicht stattfindet, wie die oben mitgetheilten Daten lehren, so ist obige Frage zu verneinen. Etiolirte Keimlinge monocotyler und dicotyler Pflanzen ergrünen schon in einem Halbdunkel, in welchem noch keine Kohlensäurenzerlegung erfolgt. Das hiebei

gebildete Chlorophyll muss mithin aus schon vorhandener organischer Substanz entstanden sein.

Da nun die Entstehung des Chlorophylls in den Process der Assimilation, der Kohlensäure und des Wassers nicht verwickelt ist, so muss wohl angenommen werden, dass das schon fertig gebildete Chlorophyll bei der Assimilation eine Rolle spielt. Das Chlorophyll erweist sich als eine Substanz, welche im Lichte leicht oxydirbar ist. Freilich haben obige Versuche blos gelehrt, dass der gewöhnliche Sauerstoff im Lichte mit dem Chlorophyll sich verbindet; aber ist es nicht möglich, dass das Chlorophyll eines lebenden genügend beleuchteten Chlorophyllkorns die Fähigkeit hat, einem oxydirten Körper den Sauerstoff zu entziehen? Es ist wohl nicht undenkbar, dass die Kohlensäure selbst jener Körper ist, da, wie oben gezeigt wurde, die Helligkeiten des Lichtes, bei welchen Assimilation erfolgt, mit jenen Helligkeiten zusammenfallen, bei welchen das Chlorophyll oxydirt wird. Und wenn auch die Reduction der Kohlensäure nicht unmittelbar durch das Chlorophyll erfolgen sollte, so könnte letzterer Körper doch bei anderen im Assimilationsprocesse auftretenden Reductionen betheiligt sein.

Freilich erwächst mit der Annahme, dass das Chlorophyll eines lebenden Chlorophyllkorns die Kohlensäure zerlegt,[1] die Schwierigkeit, die Herkunft des bei der Assimilation frei werdenden Sauerstoffes zu erklären; allein dies ist, wie ich glaube, kein Einwand gegen die Berechtigung der ausgesprochenen Ansicht, und sollte nicht hindern, letztere chemischerseits experimentell zu prüfen.

Aus den oben mitgetheilten Versuchen lässt sich entnehmen, dass der durch das ergrünte Chlorophyllkorn diffundirte Sauerstoff einen kleinen Theil des gebildeten Chlorophylls bei genügender Beleuchtung oxydirt. Über die etwaige physiologische Bedeutung dieses Oxydationsprocesses liessen sich zur Zeit höchstens vage Vermuthungen aussprechen.

---

[1] Die bis jetzt angestellten, freilich sehr rohen Versuche, eine Reduction der Kohlensäure durch ein alkoholisches Chlorophyllextract zu bewerkstelligen, haben bekanntlich und wie auch vorauszusetzen war, ein negatives Resultat ergeben.